

自由基乳液聚合

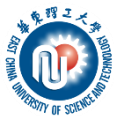
——生产工艺及设备

材料科学与工程学院

章圣苗

shmzhang@ecust.edu.cn



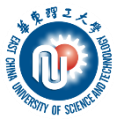


1 乳液聚合简介

乳液聚合的定义：

“高分子化学” 所学定义

是由单体和水在乳化剂作用下配制成的乳状液中进行的聚合，体系主要由单体、水、乳化剂及溶于水的引发剂四种基本组分组成。

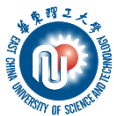


1 乳液聚合简介

两种不完善的定义

第一种：认为实际上是指以在水乳液中进行烯类单体自由基加成聚合的方法来生产高聚物的一种技术。

第二种：是指在水乳液中按照胶束机理形成彼此孤立的乳胶粒中，进行烯类单体自由基加成聚合来生产高聚物的一种技术。



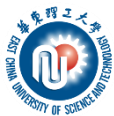
1 乳液聚合简介

完善的定义

是在用**水**或其他液体作介质的乳液中，按**胶束机理**或**低聚物机理**生成彼此孤立的乳胶粒，并在其中进行**自由基加成聚合**或**离子加成聚合**来生产高聚物的一种聚合方法。

常常定义

乳液聚合是在**乳化剂**的作用下并借助于**机械搅拌**，使**油溶性**单体在水中分散成乳状液，由**水溶性引发剂**引发而进行的聚合反应。



1 乳液聚合简介

乳液聚合的应用：

- (1) 合成橡胶：丁苯橡胶、氯丁橡胶、丁腈橡胶等
- (2) 合成树脂：聚氯乙烯及其共聚物、聚醋酸乙烯及其共聚物、聚丙烯酸酯类共聚物等
- (3) 粘结剂、涂料：白胶、乳胶漆等
- (4) 各种助剂（纺织、造纸、建筑）等

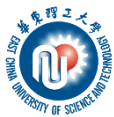


2 乳液聚合生产工艺的特点

体系组成

单体、引发剂、乳化剂、分散介质（去离子水）

- ① 单体：油溶性，不溶或微溶于水；
- ② 引发剂：水溶性，对氧化-还原体系，允许其中一组分是油溶性
- ③ 分散介质：去离子水
 - a. 避免普通水中杂质干扰引发剂、乳化剂
 - b. 水/单体 (wt) = 70/30~40/60
- ④ 乳化剂：是决定乳液聚合成败的关键组分



2 乳液聚合生产工艺的特点

乳液聚合生产的**主要特点**是：

- (1) 聚合速度快，分子量高；
- (2) 以水为介质，成本低。反应体系粘度小，稳定性优良，反应热易导出。可连续操作；
- (3) 乳液制品可以直接作为涂料和粘合剂。粉料颗粒小，适合于某些特殊使用场合；
- (4) 由于使用乳化剂，聚合物不纯。后处理复杂，成本高。



2 乳液聚合生产工艺的特点

几个概念

界面张力(I-I)

表面张力 (g-l)

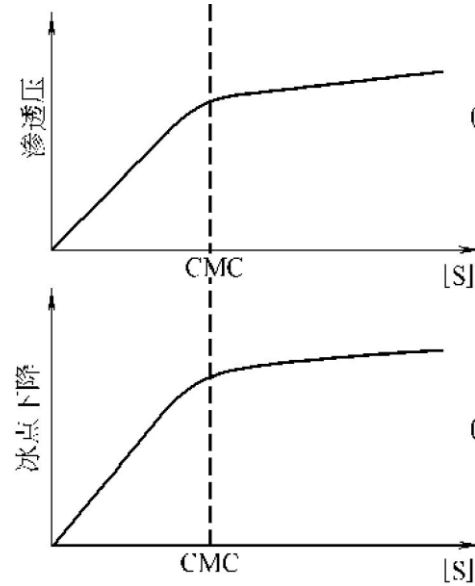
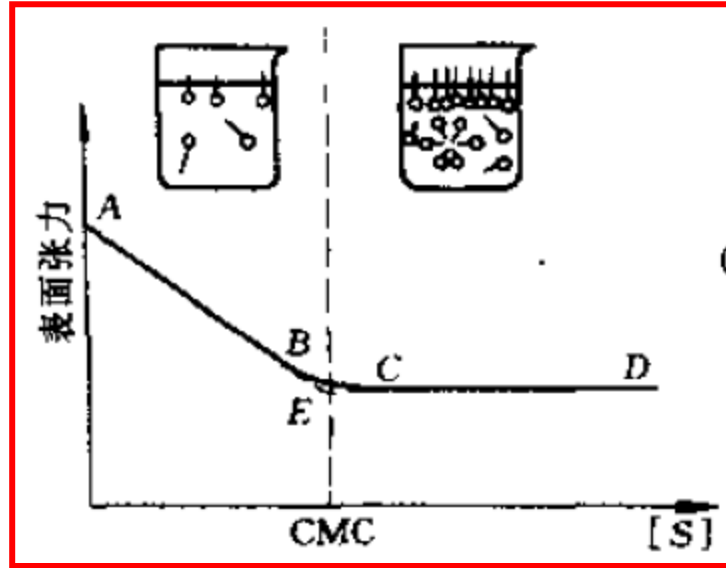
表面活性剂

溶质溶于水的溶液，其表面张力与**纯水**的不同：

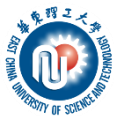
- 1 表面张力增加：食盐、硫酸钠、蔗糖、甘露醇等
- 2 表面张力随溶质浓度增加而逐渐下降：醇、醛、酮
- 3 表面张力随溶质浓度增加而急剧下降，但达一定值后，溶质浓度再增加，其表面张力变化很小；即为**表面活性剂**：乳化剂、浸润剂、匀染剂等

2 乳液聚合生产工艺的特点

胶束的本质



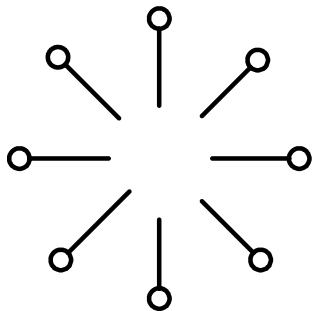
约50-200个乳化剂分子彼此靠在一起，形成一个集体，叫做**胶束**；平均直径约5nm，近球形。



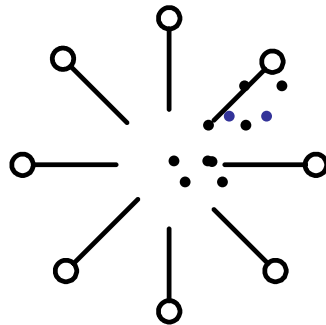
2 乳液聚合生产工艺的特点

胶束的本质

在水中溶解度很小的某些油类和烃类，加入少量乳化剂后，其溶解度显著增大的现象，称作**增溶现象**。

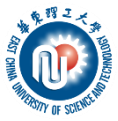


胶束



增溶胶束

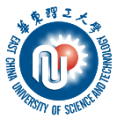
“相似相容原理”



3 乳液聚合的基本原理

乳化现象及乳化液的稳定性

如果在水相中加入超过一定数量（**临界胶束浓度**）的乳化剂，经搅拌后形成乳化液体，停止搅拌后不再分层，此种现象称为乳化现象，此种稳定的非均相液体即是乳状液。



3 乳液聚合的基本原理

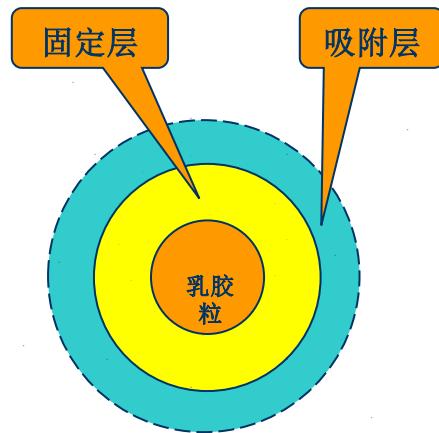
(1) 乳化剂使分散相和分散介质的表面张力降低

- 以表面活性剂作为乳化剂时，乳化剂使分散相和分散介质的界面张力降低，使液滴和乳胶粒的自然聚集的能力大大降低，因而使体系稳定性提高。但这样仅使液滴和乳胶粒有自聚集倾向，而不能彻底防治液滴之间的聚集。
- 例如将鱼肝油分散在浓度为2%的肥皂水中，其界面自由能比纯水降低了90%以上。

3 乳液聚合的基本原理

(2) 离子型乳化剂的双电层静电排斥作用

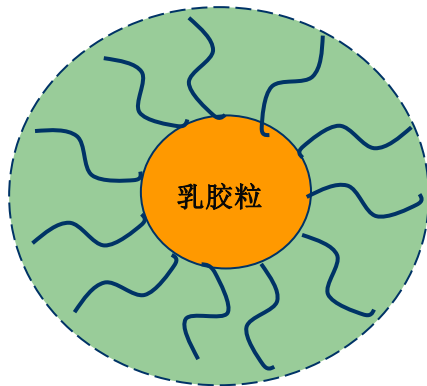
- 双电层是建立了静电力和扩散力之间的平衡。由于乳胶粒表面带有电荷，故彼此之间存在静电排斥力。而且距离越近排斥力越大，使乳胶粒难以接近而不发生聚集，从而使乳状液具有稳定性。



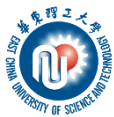
3 乳液聚合的基本原理

(3) 空间位阻的保护作用

- 乳化剂使液滴或乳胶粒周围形成有一定厚度和强度的水合层，起空间位阻的保护作用。这种空间位阻的保护作用阻碍了液滴或乳胶粒之间的聚集而使乳状液稳定



带负电的乳胶粒双电层示意图

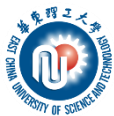


3 乳液聚合的基本原理

2、影响乳状液稳定的因素

(1) 电解质的加入

- 当乳状液中加入一定量的电解质后，液相中离子浓度增加，在吸附层中异性离子增多，电中和的结果是使动电位下降，双电层被压缩。当电解质浓度达到足够浓度时，乳胶粒的动电位降至临界点以下，乳胶粒之间的吸引力由于排斥力的消失而体现出来，使体系出现破乳和凝聚现象。
- 离子型乳化剂形成的乳状液其电解质稳定性差。



3 乳液聚合的基本原理

(2) 机械作用

- 当机械作用能量超过聚集活化能时，乳胶粒就彼此产生凝聚。
非离子型乳化剂形成的乳状液其机械稳定性差；

(3) 冰冻

- 由于冰晶的继续增长而被覆盖在下面的乳状液一方面受到机械压力，一方面水的析出时乳状液体系内电解质浓度升高，直至最后造成破乳。

(4) 长期存放

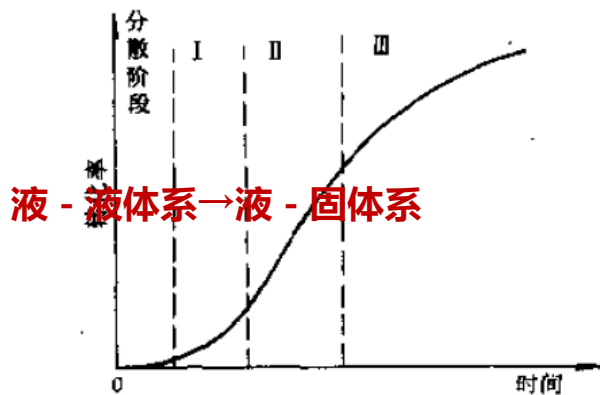
3 乳液聚合的基本原理

■ 乳液聚合机理及动力学

乳液聚合的模型

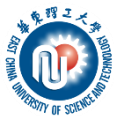
20世纪40年代末期，Harkins提出关于乳液聚合的定性理论：
在充分混合的间歇反应器中进行的乳液聚合，
依据反应机理按时间转化率分为四个阶段：

充分混合的间歇反应器



时间—转化率曲线
示意图

液—液体系
↓
液—固体系



3 乳液聚合的基本原理

乳液聚合机理

乳液聚过程合体系的相转变：

液—液体系 → 液—固体系

根据Harkins间隙乳液聚合的动力学特征，可以把整个乳液聚合过程分为四个阶段：

分散阶段（聚合前段）

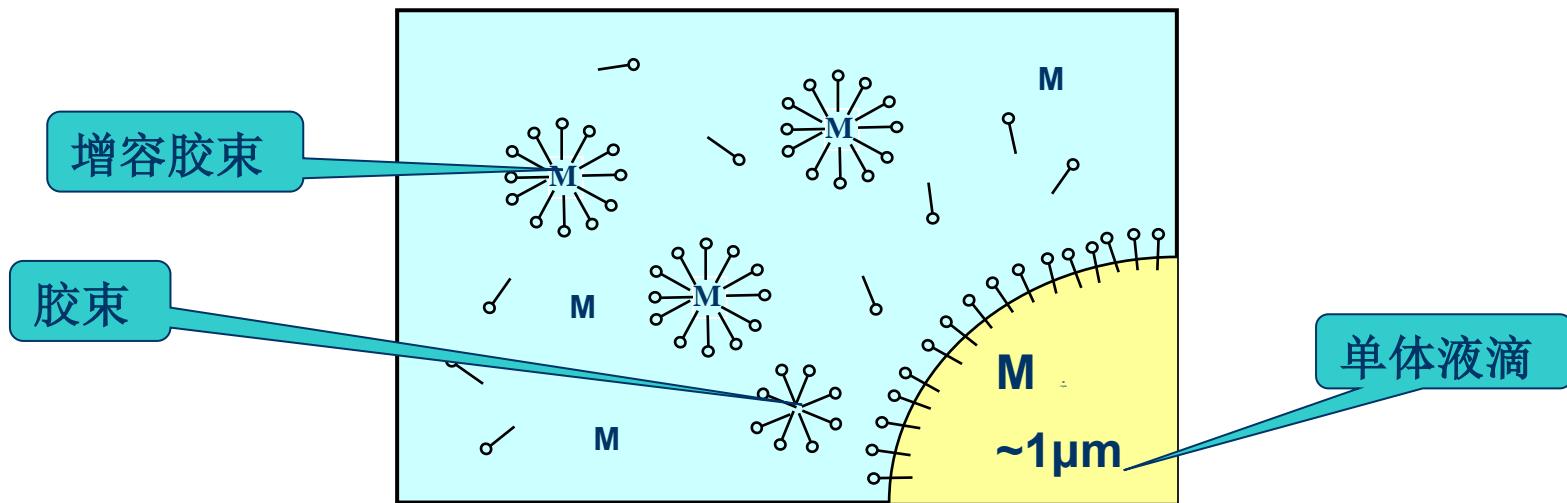
乳胶粒长大阶段（聚合II段）

乳胶粒生成阶段（聚合I段）

聚合完成阶段（聚合III段）

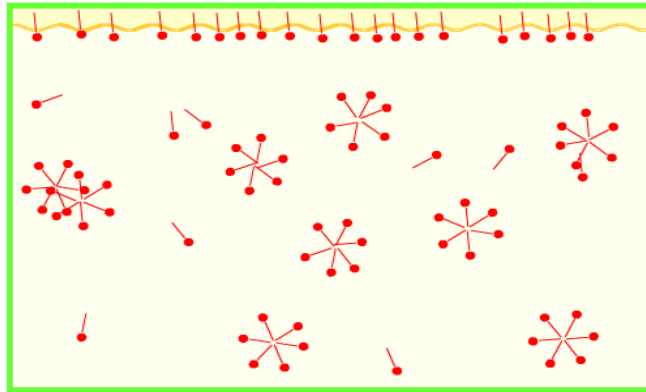
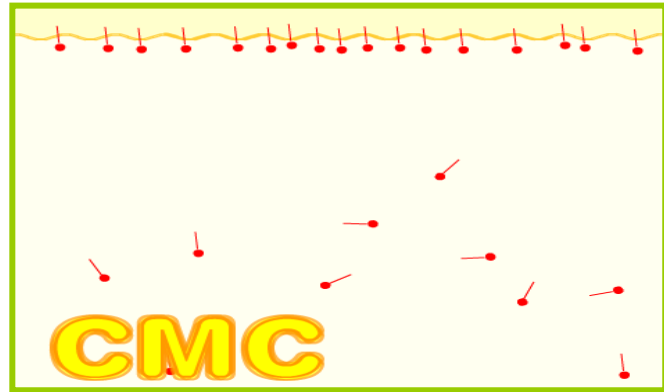
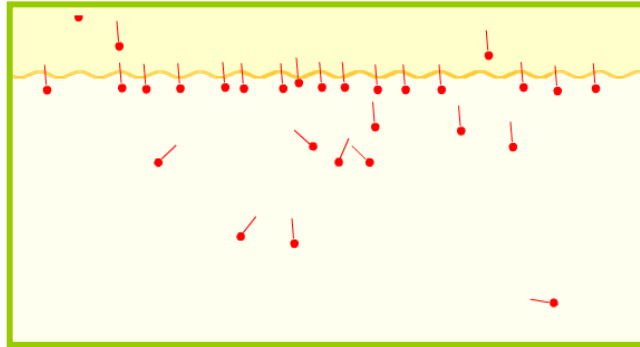
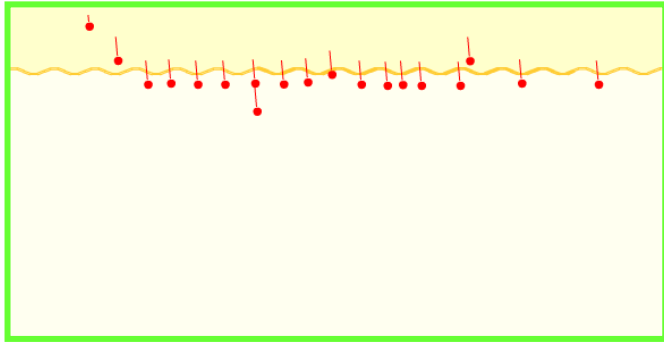
3 乳液聚合的基本原理

■ 分散阶段（聚合前段，加引发剂前，加乳化剂后）



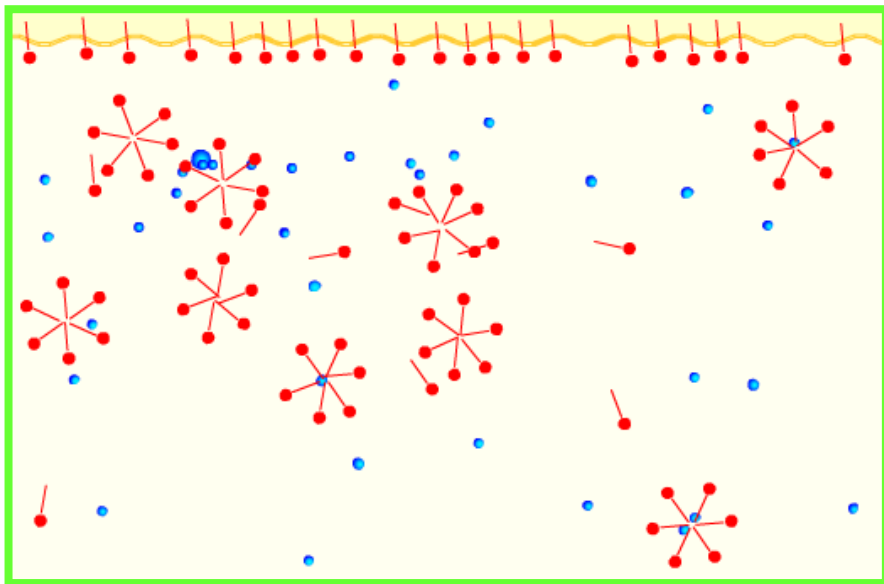
分散阶段乳液状态示意图

3 乳液聚合的基本原理



① 加入乳化剂的情况

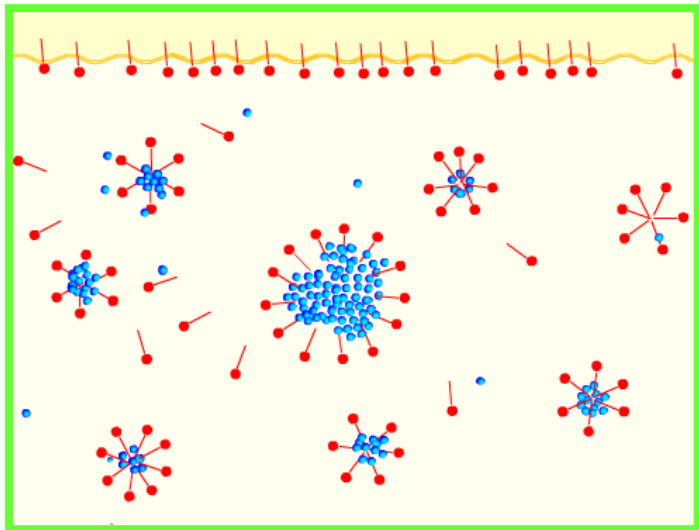
3 乳液聚合的基本原理



②加入单体的情况
在形成胶束的水溶液
中加入单体

极小部分单体以分子
分散状态溶于水中

3 乳液聚合的基本原理



②加入单体的情况
在形成胶束的水溶
液中加入单体

大部分单体经搅拌
形成细小的液滴



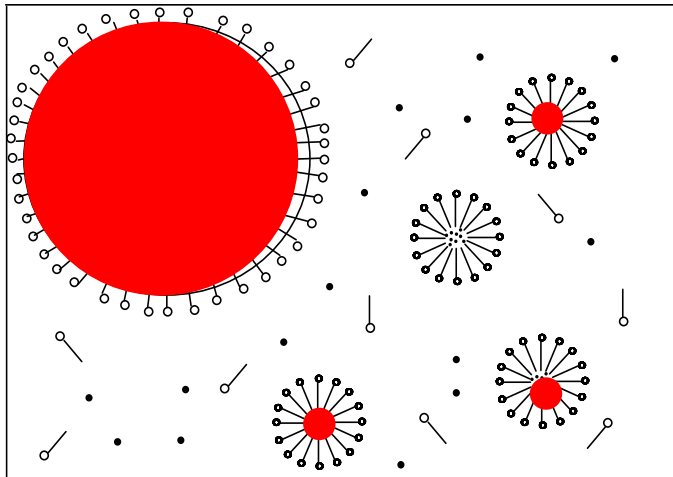
3 乳液聚合的基本原理

②加入单体的情况 ----- 在形成胶束的水溶液中加入单体

极小部分单体
以分子分散状
态溶于水中

小部分单体
可进入胶束
的疏水层内

大部分单体经
搅拌形成细
小的液滴

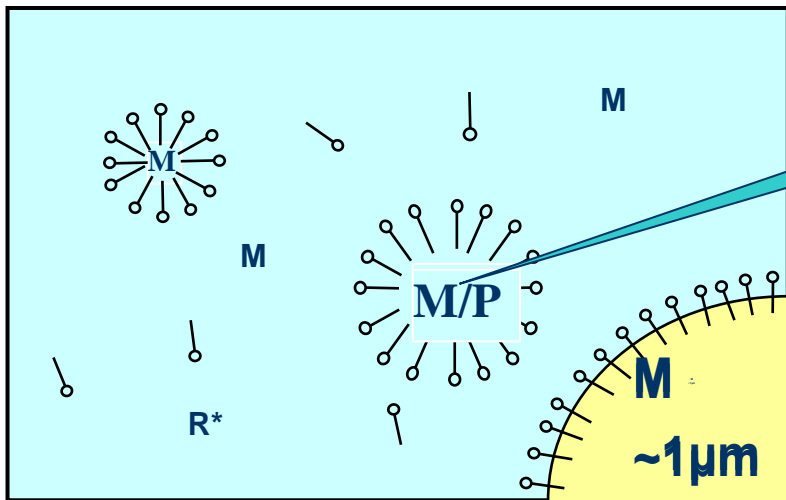


相似相容，等于增
加了单体在水中的
溶解度，将这种溶
有单体的胶束称为
增溶胶束

周围吸附了一层乳
化剂分子，形成带
电保护层，乳液得
以稳定

3 乳液聚合的基本原理

■ 乳胶粒生成阶段（聚合 I 段）（单体转化率达到10~20%）

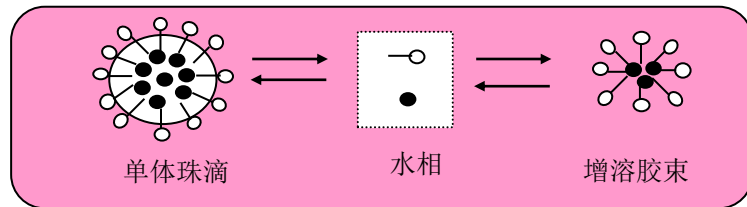


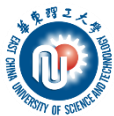
乳胶粒生成阶段乳液状态示意图

乳胶粒

每个**胶束**：约50-200个乳化剂分子形成 直径约5nm-10nm
 胶束浓度为 10^{18} 个/ml。
 单体**珠滴**直径约为10-20微米，浓度约为 10^{12} 个 ml^{-1} ；增溶胶束含单体的量可达单体总量的1%，并使胶束体积胀大至原来到2倍。

动态平衡





3 乳液聚合的基本原理

阶段 I（乳胶粒生成阶段/成核阶段）

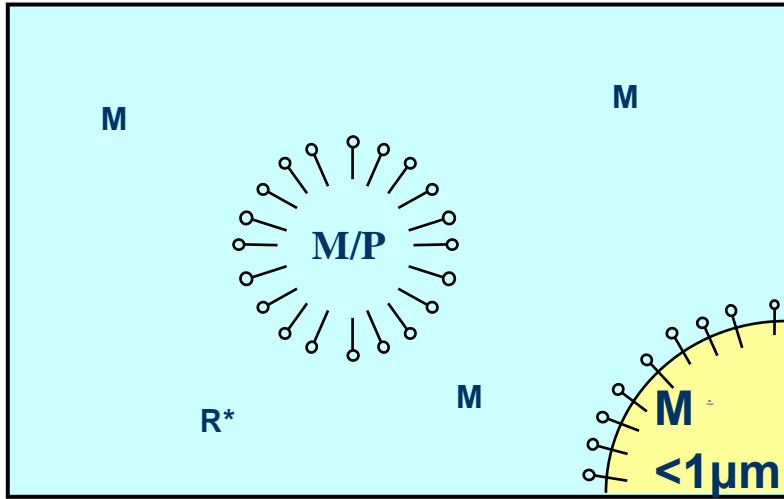
诱导期结束到胶束耗尽

乳化剂（四个去处/形式）：单分子（水相）、
胶束、
被吸附在单体珠滴表面、
吸附在乳胶粒表面上

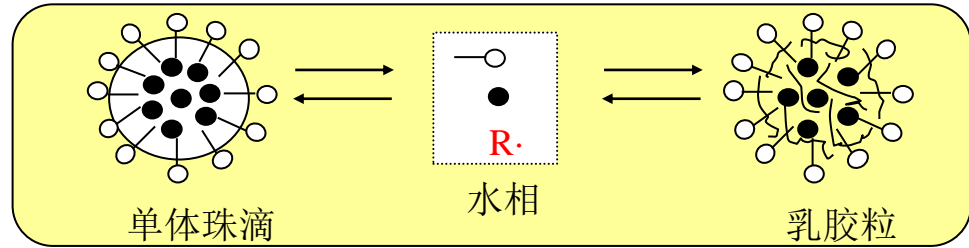
单体（三个去向）：单体珠滴、
单分子（水相）、
被增溶在胶束和乳胶粒

3 乳液聚合的基本原理

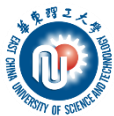
- 乳胶粒长大阶段（聚合 II 段，恒速期）（单体转化率达到 20~80%）



乳胶粒长大阶段乳液状态示意图



自由基数大于0.5
并非零级反应



3 乳液聚合的基本原理

阶段Ⅱ（乳胶粒长大阶段）

胶束耗尽到单体珠滴消失

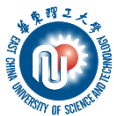
可认为乳胶粒数目恒定，浓度可达 10^{16} 个/ml；
阶段ⅠⅡ，乳胶粒中单体和聚合物的比例保持一定

乳化剂（三种位置）：

单分子（水相）、被吸附在单体珠滴表面、
吸附在乳胶粒表面上；动态平衡

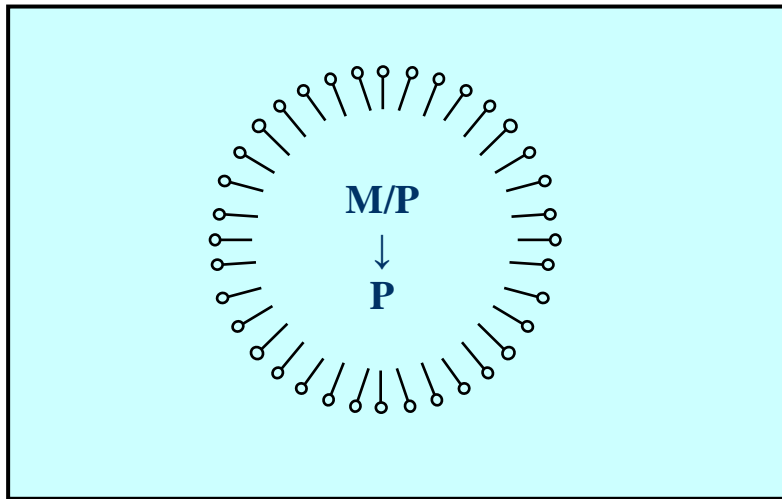
单体（三个去向）：

单体珠滴、单分子（水相）、
被增溶在乳胶粒中

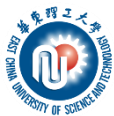


3 乳液聚合的基本原理

- 聚合完成阶段（聚合Ⅲ段，减速期）（单体转化率达到80~95%）

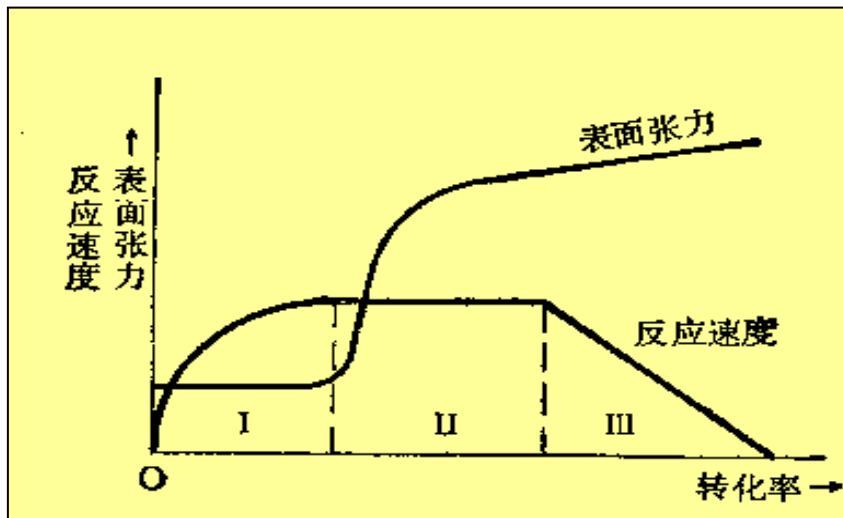


聚合完成阶段乳液状态示意图

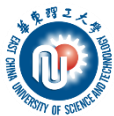


3 乳液聚合的基本原理

■ 乳液聚合各个阶段转化率与反应速度和表面张力的关系



表面张力及聚合速度与转化率的关系图



3 乳液聚合的基本原理

乳液聚合反应动力学

$$R_p = k_p [M^\cdot][M]$$

- 一个乳胶粒内的情况：

- 一个自由基，增长反应
- 二个自由基，终止

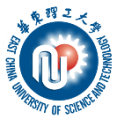
所以含一个或没有自由基

- 乳液聚合的链自由基系在隔离状态下进行链增长。

长达10~100秒

仅约 10^{-3} 秒

$$\bar{n} = \frac{1}{2}$$



3 乳液聚合的基本原理

乳液聚合反应动力学

- $\bar{n} = 0.5$ 时，1升乳胶粒中的自由基浓度

$$[M\cdot] = 10^3 N / 2N_A = [N] / 2$$

恒速阶段乳胶粒个数浓度， $1/\text{cm}^3$

乳胶粒的摩尔浓度

$$R_p = k_p [M\cdot] [M]$$



$$R_p = k_p N [M] \times 10^3 / 2N_A$$

3 乳液聚合的基本原理

$$R_p = k_p N [M] \times 10^3 / 2N_A$$

第 I 阶段

$N \uparrow \quad R_p \uparrow$

第 II 阶段

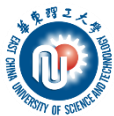
$N \rightarrow \quad R_p \rightarrow$

第 III 阶段

$N \rightarrow \quad [M] \downarrow \quad R_p \downarrow$

- 乳液聚合速率 R_p 取决于乳胶粒数 N ，与引发速率无关：

- 非理想状态， n 大于或小于 0.5 都可能存在。



3 乳液聚合的基本原理

聚合度

- 对一个乳胶粒来说

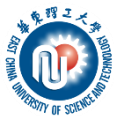
引发: $r_i = R_i / N$

增长: $r_p = k_p [M]$

- 则聚合物的平均聚合度为

$$\bar{X}_n = r_p / r_i = N k_p [M] / R_i$$

- 乳液聚合物聚合度等于动力学链长！！



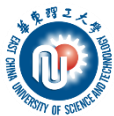
3 乳液聚合的基本原理

- 若有链转移反应时

$$X_n = r_p / (r_i + \sum r_{tr})$$

$$r_{tr} = k_{tr} [X_A]$$

- $[X_A]$ 为链转移剂如单体、溶剂、分子量调节剂等的浓度。



3 乳液聚合的基本原理

聚合度

乳胶粒的颗粒数与乳化剂的浓度及引发剂的浓度有关。对于苯乙烯和其它水溶性较小的单体的乳液聚合，其关系为：

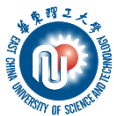
$$N \propto [E]^{0.6} [I]^{0.4}$$

$$R_p \propto [E]^{0.6} [I]^{0.4}$$

$$X_n \propto [E]^{0.6} [I]^{-0.6}$$

[E]——乳化剂浓度；

[I]——引发剂浓度。



3 乳液聚合的基本原理

聚合度

对具有一定水溶性的单体，如VAc、MMA等，能同时在胶束和水相中进行聚合，也很容易发生链转移，生成溶于水的自由基，它的反应速度与乳化剂浓度无关，与乳胶粒数目有较大关系：

$$R_p \propto N^{0.15}$$

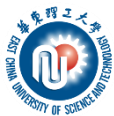
$$R_p \propto [E]^0 [I_0]^{1.0}$$

丙烯酸酯类在水中的溶解度也较高，如丙烯酸甲酯：

$$R_p \propto [E]^{0.16 \sim 0.23}$$

[E]——乳化剂浓度；

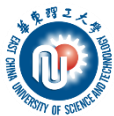
[I]——引发剂浓度。



4 乳液聚合物料体系及其影响因素

乳液聚合的物料组成包括：

- 单体
- 引发剂
- 乳化剂
- 分散介质（水）
- 其他（包括各种调节剂、电解质、螯合剂和终止剂等）

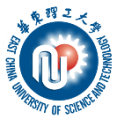


4 乳液聚合物料体系及其影响因素

■ 单体

乳液聚合的单体必须具备以下几个条件：

- (1) 单体可以增溶溶解但不能全部溶解于乳化剂的水溶液；
- (2) 单体可以在增溶溶解温度下进行聚合反应；
- (3) 单体与水和乳化剂无任何作用；
- (4) 对单体的纯度要求达到99%以上；
- (5) 在乳液聚合中，单体的含量一倍控制在30%~60%之间。



4 乳液聚合物料体系及其影响因素

■ 乳化剂

1、乳化剂的分类

按照乳化剂作用形
成稳定胶束的机理

表面活性剂乳化剂

高分子乳化剂

低分子乳化剂

高分散性固体粉末乳化剂



4 乳液聚合物料体系及其影响因素

乳化剂的分类

按照亲水基团的性质

阴离子型乳化剂 (使用条件: $\text{PH} > 7$)

常用的阴离子型乳化剂有: 硬脂酸盐、松香酸盐、烷基硫酸盐、烷基磺酸盐、烷基芳基磺酸盐等。

阳离子型乳化剂 (使用条件: $\text{PH} < 7$)

主要类型是胺类化合物的盐如脂肪胺盐和季胺盐。

非离子型乳化剂 (适用于很宽的 PH 值范围)

主要有聚氧乙烷基的酯和醚以及环氧乙烷和环氧丙烷的共聚物等

二性型乳化剂 (可以在任何 PH 值条件下使用)

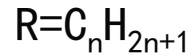


4 乳液聚合物料体系及其影响因素

■ 阴离子型乳化剂

- 是乳液聚合中使用最广泛的乳化剂。
- 由于阴离子型乳化剂外层具有静电荷，所以其机械稳定性好，化学稳定性差。

硬脂酸盐: $R-COOM$



松香酸盐: $C_{19}H_{29}COOM$

, $n < 9$, 不能形成胶束 ;

烷基硫酸盐: ROS_3M

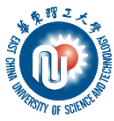
$n=10$, 能形成胶束, 乳化能力较差;

烷基磺酸盐: $R-SO_3M$

$n=12 \sim 18$, 乳化效果最好;

烷基芳基磺酸盐: $R-\text{C}_6\text{H}_4-SO_3M$

$n > 22$, 不能分散于水中, 不能形成胶束。



4 乳液聚合物料体系及其影响因素

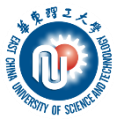
2、乳化剂的基本特征参数

HLB值： 衡量乳化剂分子中亲水部分和亲油部分对其性质 所作贡献大小物理量。
HLB值越大，表明亲水性越大。 对大多数乳化剂来说，其HLB值处于1～40之间。

对于聚氧乙烯型和多元醇型非离子型乳化剂，其HLB值可按如下公式进行计算：

$$\text{非离子型乳化剂的HLB值} = 7 + 11.7 \lg M_w/M_o$$

式中 M_w 和 M_o 分别为表面活性剂分子中亲水基团和亲油基团的分子量。



4 乳液聚合物料体系及其影响因素

乳化剂的基本特征参数

各种HLB值的表面活性剂在水中的性质

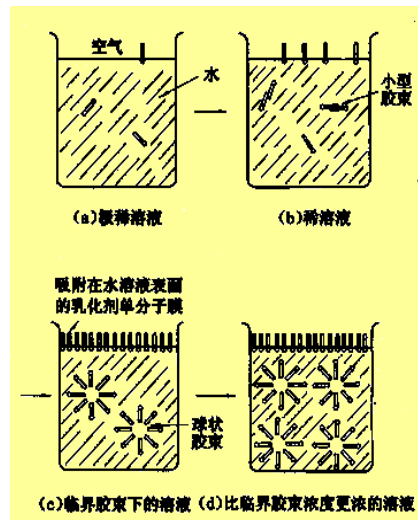
在水中溶解情况·	HLB值	应用范围	
不能够在水中分散	0	作为W/O型乳化剂	
	2		
	4		
分散性较差	6	润湿剂	
不稳定乳状液	8		
稳定的乳状液	10		
生成半透明分散液	12	洗涤剂	作为O/W型乳化剂
生成透明溶液	14		
	16	增容剂	
	18		

4 乳液聚合物料体系及其影响因素

乳化剂的基本特征参数

CMC值：

能够形成胶束的最低浓度称为**临界胶束浓度**。当乳化剂浓度达到CMC值以后，再增加乳化剂的浓度只能增加胶束的数量而不能改变乳液中界面的性质。从乳化剂的结构而言，**疏水基团越大，则CMC值越小**。

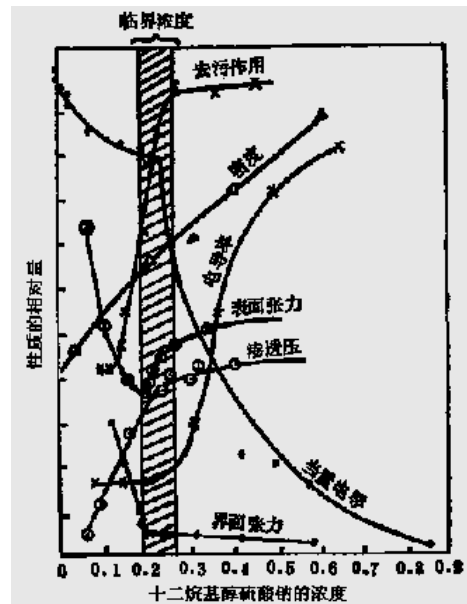


乳化剂浓度变化于乳化剂行为的关系

4 乳液聚合物料体系及其影响因素

乳化剂的基本特征参数

当乳化剂浓度在CMC值以下时，溶液的表面张力与界面张力均随乳化剂浓度的增大而降低。而当乳化剂浓度达到CMC值后，随着乳化剂浓度的增长，其表面张力和界面张力变化相对很小。此时，溶液的其他性质，如电导率、粘度、渗透压等性质随乳化剂浓度增长的变化规律在CMC值二边也有显著不同。



十二烷基硫酸钠水溶液的物理性质变化



4 乳液聚合物料体系及其影响因素

3、乳化剂在乳液聚合中副作用

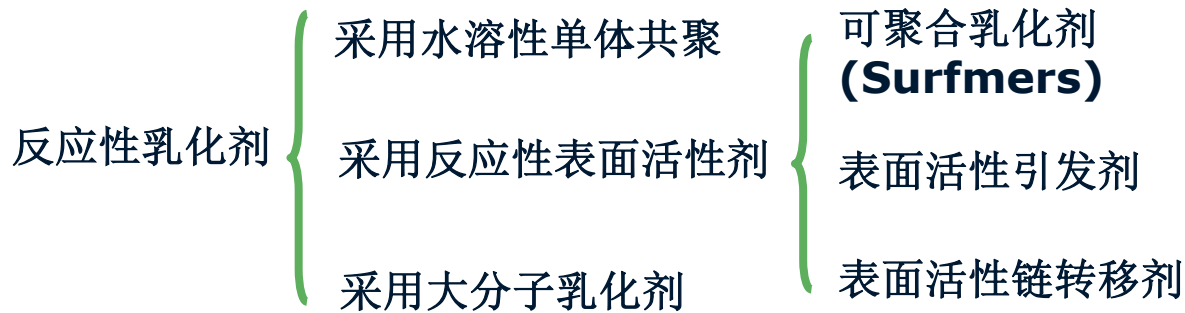
乳化剂一般为亲水性小分子化合物，残留在乳液中使胶膜出现孔隙而不完整，因而造成耐水性、耐污性和光泽差。乳化剂易迁移和吸附在界面而影响涂膜的附着力和光泽，乳化剂有起泡性，因而制成的产品易产生泡沫。

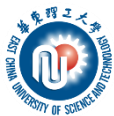


4 乳液聚合物料体系及其影响因素

■ 无皂乳液聚合

指不加乳化剂或加入微量乳化剂的乳液聚合过程。





4 乳液聚合物料体系及其影响因素

■ 引发剂

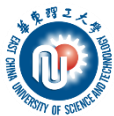
根据生成自由基的机理可将用于乳液聚合的引发剂分为两大类：

■ 热分解引发剂；

热分解引发剂包括无机的和有机的过氧化物，水溶性较好的一般为无机过氧化物。如过硫酸钾 $K_2S_2O_8$ 和过硫酸铵 $(NH_4)_2 S_2O_8$ 。

■ 氧化还原引发剂体系（低温乳液聚合）；

用的比较多的此类引发剂是过磷酸盐组成的氧化—还原体系，常用的还原剂有亚硫酸盐、甲醛化亚硫酸氢盐、硫代硫酸盐、连二亚硫酸盐、亚硝酸盐和硫醇等。



4 乳液聚合物料体系及其影响因素

■ 分散介质

■ 水的纯度

一般要求使用电阻率在 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上的去离子水。

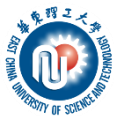
■ 水油比

乳液（温度）稳定性——设备利用率

水的用量通常为单体的60%~300%。

■ 低温冷冻剂

最常用的抗冷冻剂有二类：一类是非电解质冷冻剂，如醇类和二醇类等；另一类是电解质冷冻剂，如无机盐。

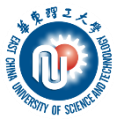


5 乳液聚合过程及其影响因素

■ 乳液聚合的影响因素

1、乳化剂的影响（种类和数量）

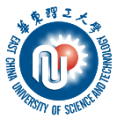
- 乳化剂的种类不同，其乳胶束稳定机理，临界胶束浓度CMC、胶束大小及对单体的增容度亦各不相同，从而会对乳胶粒的稳定性、直径、聚合反应速度和聚合物分子量产生不同的影响。
- 乳化剂的浓度对乳液聚合得到的分子量 有直接影响例如：乳化剂浓度越大，胶束数目越多，链终止的机会小，链增长的时间长，故此时乳液聚合得到的分子量很大。



5 乳液聚合过程及其影响因素

2、操作方式的影响

- 乳液聚合产品，丁苯橡胶、氯丁橡胶等用量较大的聚合物品种采用连续操作，而绝大多数都是采用单釜间歇操作或半间歇（或半连续）操作。
- 各种操作的加料方式、加料次序和加料速度的不同，会很大程度地影响到乳液聚合产品的微观性能（如：粒子的形态、粒径及其分布、分子量及其分布、凝聚含量、支化度等）。从而导致乳液的宏观物性（如：乳液粘度、增稠效果、胶膜的物理机械性能等）存在很大差异。



5 乳液聚合过程及其影响因素

3、搅拌强度的影响

- 在乳液聚合中，搅拌的一个重要作用是把乳胶粒、（增溶）胶束、单体液滴等分散体分散，并有利于传热传质。
- 对于机械稳定性差的乳化剂搅拌产生的高剪切会使乳液产生凝胶，甚至导致破乳。因此对乳液聚合来说，搅拌在保证分散、传热、传质的情况下，搅拌强度不宜过高。

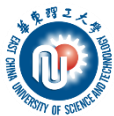
桨叶端速<240米/分



5 乳液聚合过程及其影响因素

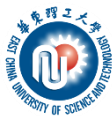
4、温度的影响

- 乳液聚合和其它聚合方法进行的自由基聚合有相似的一面，温度升高将使聚合物的平均分子量降低。
- 但是乳液聚合又有其特殊的情况：反应温度升高，使乳胶粒的数目增多，粒径减小，从而导致聚合物平均分子量增加。
- 实际的操作以上二种因素会同时存在，对聚合物平均分子量的影响要看以上二种因素竞争的结果。
- 另外，当温度升高时，亦会导致乳液稳定性下降。



6 典型的乳液聚合生产工艺及设备

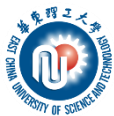
- **合成橡胶**：丁苯橡胶、氯丁橡胶、丁腈橡胶等
- **合成树脂**：聚氯乙烯及其共聚物、聚醋酸乙烯及其共聚物、聚丙烯酸酯类共聚物等
- **粘结剂、涂料**：白胶、乳胶漆等
- **各种（纺织、造纸、建筑）助剂等**



典型的乳液聚合—丁苯橡胶生产

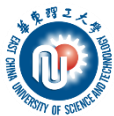
■ 丁苯橡胶

- 丁苯橡胶是最早工业化的合成橡胶之一，1933年德国首先用乙炔为原料制得丁苯橡胶，1942年美国以石油为原料生产丁苯橡胶。2006年全球共36个生产商的 40家工厂生产乳聚丁苯橡胶（ESBR），总能力为 404.9万吨 / 年，2007年 412.7万吨 / 年。
- 丁苯橡胶的加工性能和物理性能接近天然橡胶，可以与天然橡胶混合使用作为制造轮胎及其它橡胶制品的原料，它是合成橡胶中产量最大的品种。
- 丁苯橡胶SBR通常可分为乳聚SBR (ESBR) 和溶聚SBR (SSBR) 两类。



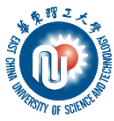
丁苯橡胶生产技术特点

- 聚合以低温聚合为主，聚合温度由 $5\sim 6^{\circ}\text{C}$ 提高到 $7\sim 8^{\circ}\text{C}$ ；单体转化率从 60% 提高到 70%以上 。
- 单线生产能力大，日本 Zeon公司，达 $8\sim 10$ 万吨 / 年。
- 聚合设备趋向大型化，连续聚合已使用 $30\sim 45\text{m}^3$ 聚合釜。趋向于 60m^3 发展。
- 聚合配方已基本定型，在采用高效引发系统 、选用反应性或生物分解乳化剂以及改进调节剂等方面已取得工业化进展。
- 生产过程自动化控制水平不断提高 ，采用全套装置自动化控制系统；



丁苯橡胶生产技术特点

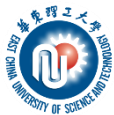
- 品种牌号系列化，适应市场能力强，目前，国外生产的ESBR品种共计10个主系列，牌号多达数百个。在此基础上发展起来的预交联丁苯、粒状丁苯、粉末丁苯、羧基丁苯、木质素—丁苯和防滑丁苯等新品种。
- 生产装置多功能化。
- 产品性能环保化，随着欧盟 2005 / 69 / EC 规定的实施，国外已普遍生产不含亚硝胺的环保丁苯橡胶，并采用符合 REACH法规的芳烃油生产充油丁苯橡胶。
- 原料及公用工程消耗和三废排放量进一步降低。



典型的乳液聚合—丁苯橡胶生产

1、乳液聚合法生产丁苯橡胶的物料体系

原料		规格	用量（%）
单体	丁二烯	纯度>99%	72
	苯乙烯	纯度>99.6%	28
反应介质		水	杂质<10mg/kg
分子量调节剂		叔十二硫醇	0.16

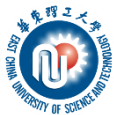


典型的乳液聚合—丁苯橡胶生产

乳液聚合法生产丁苯橡胶的**乳化体系**：

- 助乳化剂（提高胶乳的稳定性）：萘磺酸钠或烷基萘磺酸钠与甲醛缩合物的钠盐；
- 乳化剂：歧化松香酸钾和脂肪酸钾（碳数为16~18）；
- 电解质（调节CMC，减小胶乳的表面张力，缓冲PH和粘度）：K₃PO₄或KCL；

动态：波兰 MZ等人研究发现，用精制妥尔油皂作 乳化剂，可使聚合时间大幅度缩短。日本荒川化学工业公司采用 8~30碳烃取代丁二酸的单酰胺或单酯 的碱金属盐作为乳化剂，具有聚合时间缩短、用量小、胶乳稳定性好等优点。米其林公司用 2, 2, 4- 三甲基-1, 2二氢喹啉、N -（1, 3 -二甲基）丁基- N-苯基-对苯二胺及油酸组合物作为乳化剂，从根本上改善了橡胶组合物的耐磨性，并降低其滞后损失。



典型的乳液聚合—丁苯橡胶生产

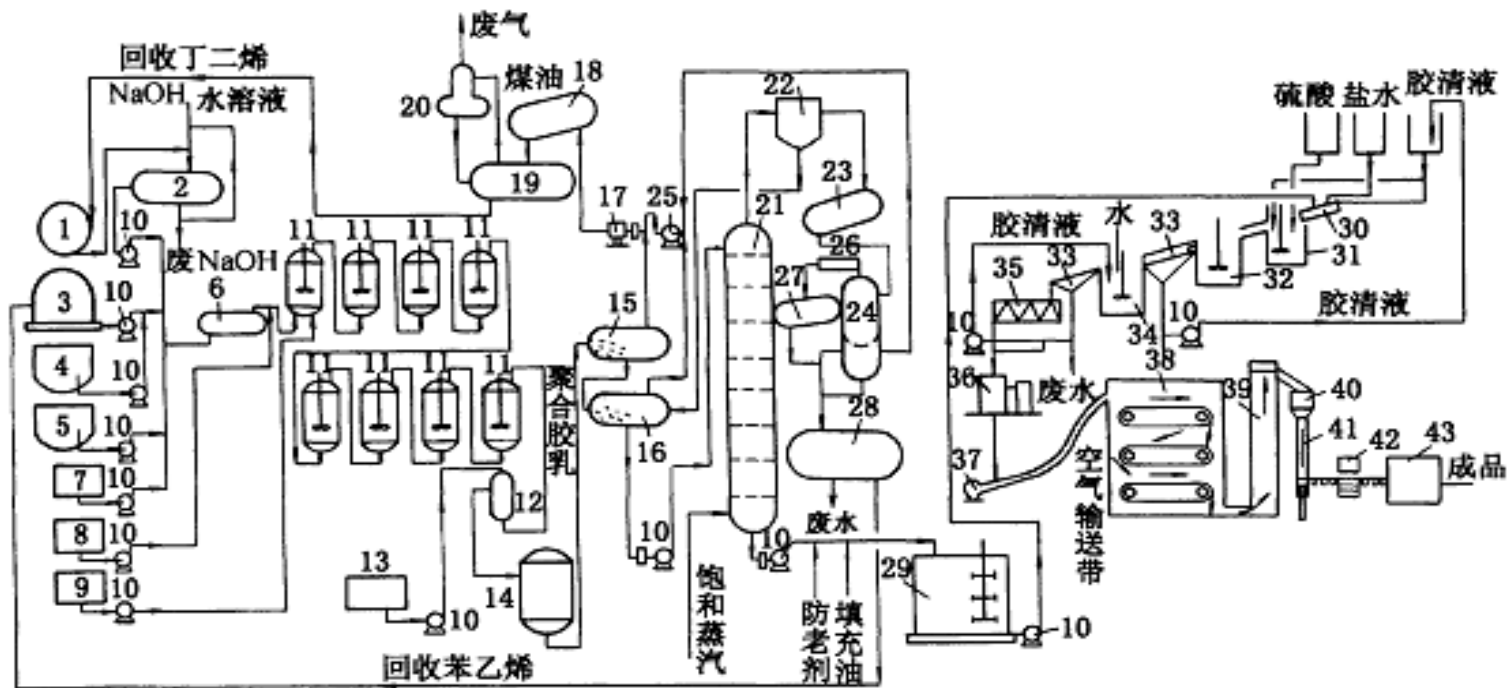
乳液聚合法生产丁苯橡胶的**引发剂体系**（氧化还原体系）：

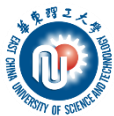
- 氧化剂：有机过氧化物（锰烷过氧化氢、过氧化氢二异丙苯）
- 还原剂：亚铁盐（硫酸亚铁）
助还原剂：甲醛合次硫酸氢钠（雕白粉）
螯合剂：乙二胺四乙酸钠（EDTA）
- 链转移剂：正烷基硫醇、十二烷基硫醇
- 终止剂：二硫代氨基甲酸钠

动态：固特异、Ameripol、大陆、Enichem、锦湖纷纷改用过氧化氢蒎烷，以便产品更为环保。日本住友化学的 Okamoto Yasushi 等人在其专利中采用过氧化氢二异丙苯与化合物（其含量不低于85%，间位上带有活性组分）组成复合引发剂制备ESBR，使聚合转化率提高。

典型的乳液聚合—丁苯橡胶生产

2、丁苯乳液聚合法的工艺流程





典型的乳液聚合—丁苯橡胶生产

丁苯乳液聚合法的主要工艺

聚合：釜式反应器，多釜串联，连续操作；

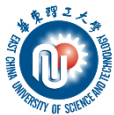
聚合反应终点控制：单体转化率和门尼粘度；

脱单：闪蒸——脱丁二烯
汽提塔——脱苯乙烯

分离：食盐破乳，（真空）筛分过虑；

干燥：箱式干燥，风温 $<90^{\circ}\text{C}$ 。

利用压力突然降低过热液体发生自蒸发，部分液体气化。气液二相在分离器中分开，气相中易挥发成份较为富集，液相中难挥发成份增浓。

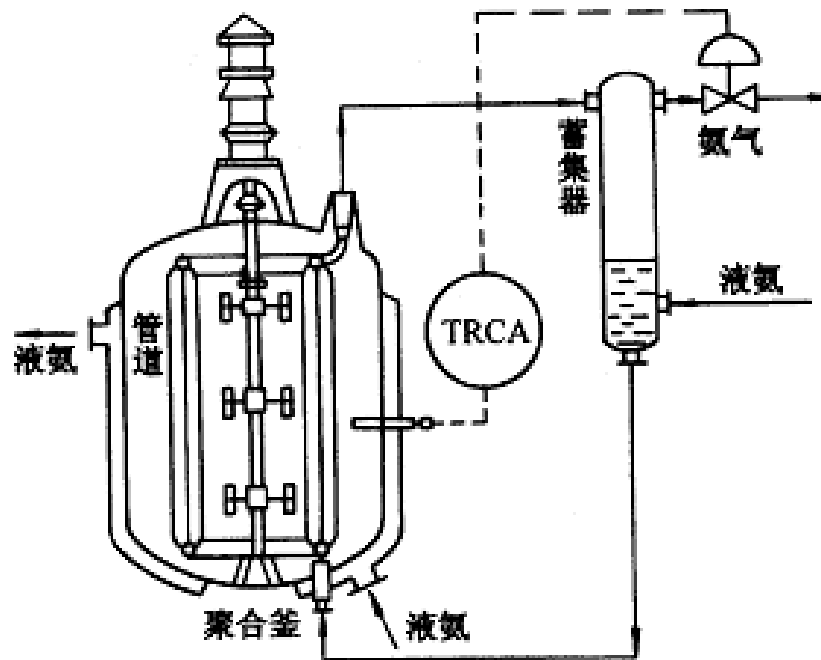


典型的乳液聚合—丁苯橡胶生产

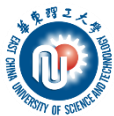
丁苯乳液聚合法的主要设备——聚合反应器

- 聚合釜形式：釜式反应器；
- 反应釜（串联）数量： 8~12台（决定停留时间分布）
- 聚合釜容积： 14~26M³，大型设备已经达到30~45M³。
- 聚合釜的长径比： 1~1.5:1
- 搅拌器的形式：板框搅拌器和Brumagin型搅拌器（片状平板以一定角度按照在支臂上）。
- 搅拌转速： 70~100rpm。
- 反应器的传热：夹套+内冷凝管
- 冷却介质：一般采用液氨

典型的乳液聚合—丁苯橡胶生产



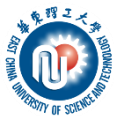
氨冷却式聚合釜及温度自动记录调节系统
TRCA-温度自动记录调节仪



典型的乳液聚合——丁苯橡胶生产

丁苯乳液聚合法的主要设备——汽提塔

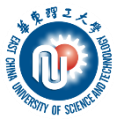
- 汽提塔设计塔径：2.5~3.0M
- 汽提塔塔高：16~20M
- 汽提塔容积为100~120M³
- 汽提介质：蒸汽
- 换热（质）方式：逆流
- 塔内温度：塔顶温度为50℃，塔低温度为60℃
- 塔内压力：塔顶13.33kPa(绝对压力)，塔底30kPa



典型的乳液聚合—丁苯橡胶生产



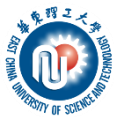
丁苯橡胶生产包装



典型的乳液聚合—糊状聚氯乙烯的生产

■ 糊状聚氯乙烯的生产工艺与设备

聚氯乙烯树脂最古老的生产方法就是远在1931年德国法本公司采用的乳液聚合法，聚氯乙烯的工业化生产甚至在1950年仍然是以乳液法为主要生产方法，悬浮法是后来发展起来的。目前，乳液聚合的聚氯乙烯占聚氯乙烯总量约10%左右。



典型的乳液聚合—糊状聚氯乙烯的生产

氯乙烯乳液聚合主要特征是：

- 聚氯乙烯乳胶粒径一般在 $0.2\ \mu\text{m}$ 以下，分散极细，在工业上发展了乳液种子聚合方法，可以达到使乳胶粒径增大的目的。
- 乳胶粒的数目随乳化剂浓度的变化而急剧变化，但与聚合速率的变化相对而言则很小。
- 粒子数目与引发剂浓度无关，但反应速度随引发剂浓度的增加而增加。
- 乳液聚合产物的分子量与相同反应条件下悬浮聚合法产物的分子量相似，主要与反应温度有关。
- 聚合转化率达到70~80%左右时，一般会有自动加速效应产生（通常称为翘尾巴），从而得到高分子量的高聚物。



典型的乳液聚合——糊状聚氯乙烯的生产

1、氯乙烯种子乳液聚合法的原理

- 种子乳液聚合法——在乳液聚合系统中，如果已经有已生成的高聚物胶乳微粒存在，当物料配比和反应条件控制适当时，单体原则上仅在已生成的微粒上聚合，而不生成新的微粒，即仅增大原来微粒的体积，而不增加反应体系中微粒的数目，在这种情况下，原来的微粒好似种子，因此这种聚合方法称为“种子乳液聚合法”。



典型的乳液聚合—糊状聚氯乙烯的生产

氯乙烯种子乳液聚合法的物料组成

- 利用种子乳液聚合法法制造聚氯乙烯糊状树脂常常利用二种规格的乳液作为种子，即第一代种子和第二代种子。所制成的聚合物乳液直径呈双峰分布，这样即可以降低增塑剂的吸收量，又可改善树脂的加工性能。
- 用不加种子的乳液聚合法制成的乳液称为第一代种子，而在第一代种子的基础上继续聚合所制成的乳液成为第二代种子。



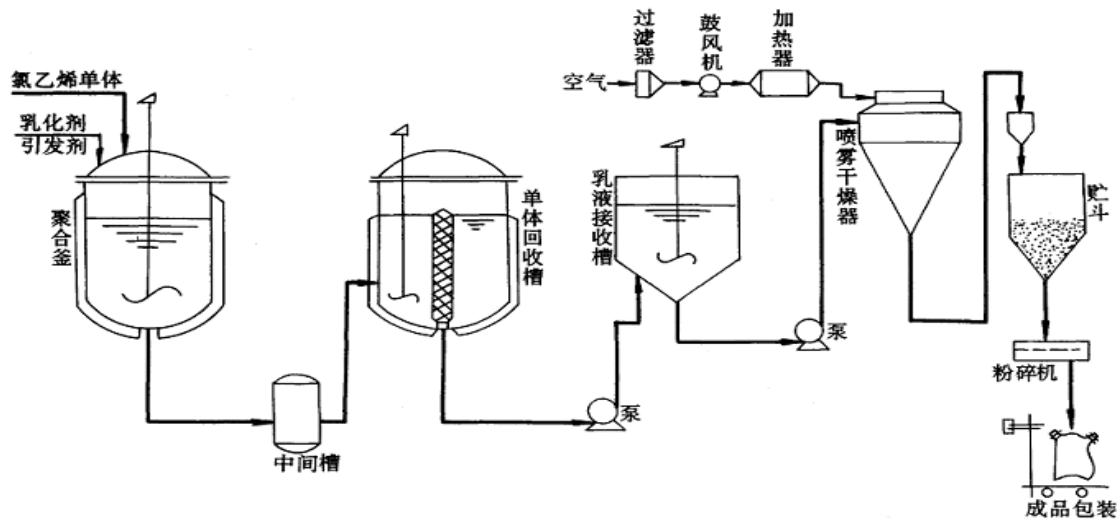
典型的乳液聚合—糊状聚氯乙烯的生产

制备第一代种子乳液和第二代种子乳液的配方

组 分		用量（质量分数）	
		第一代种子乳液	第二代种子乳液
单体	氯乙烯	100	100
乳化剂	十二烷基硫酸钠	0.6	0.3
引发剂	过硫酸钾	0.1	0.1
介质	去离子水	150	150
PH调节剂	氢氧化钠	调PH10~10.5	—

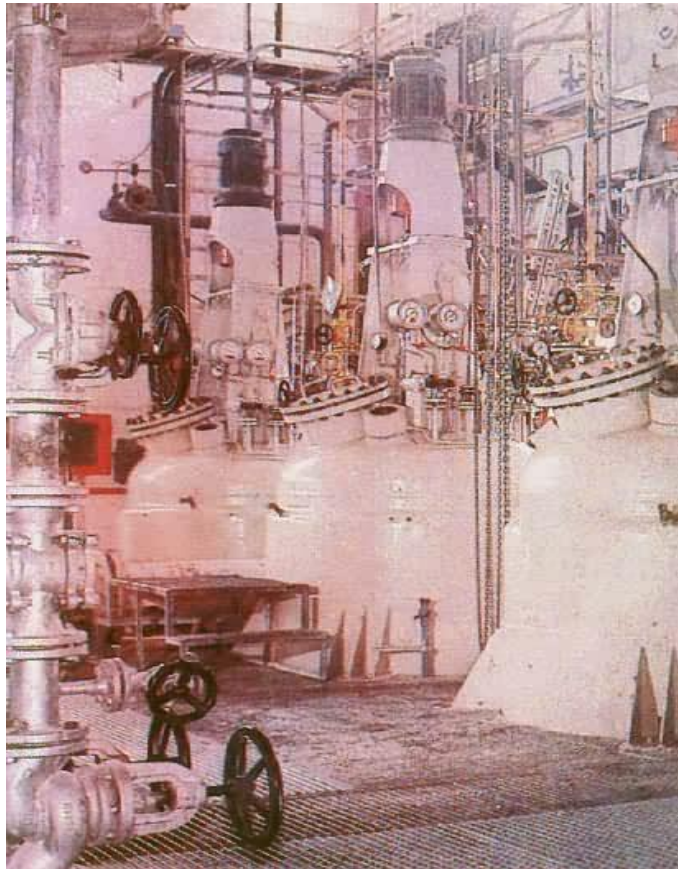
典型的乳液聚合—糊状聚氯乙烯的生产

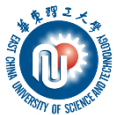
2、氯乙烯种子乳液聚合的工艺和设备



氯乙烯种子乳液聚合的工艺流程图

典型的乳液聚合—糊状聚氯乙烯的生产

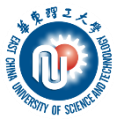




典型的乳液聚合—聚丙烯酸酯乳液

主要用途：涂料（乳胶漆）、粘结剂。

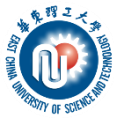
- **常用的丙烯酸酯单体**有：丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸—2—乙基己酯、丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯等。
- **常用的共聚单体**有：乙酸乙烯酯、苯乙烯、丙烯腈、顺丁烯二酸二丁酯、偏二氯乙烯、氯乙烯、丁二烯、乙烯等。
- **其他功能单体**：(甲基)丙烯酸、马来酸、富马酸、衣康酸、(甲基)丙烯酰胺、丁烯酸等以及交联单体(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯等。



典型的乳液聚合—聚丙烯酸酯乳液

不同单体赋予聚合物的主要性能

单体	赋予聚合物的主要性能
甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯、丙烯腈、(甲基)丙烯酸 丙烯腈、(甲基)丙烯酸酰胺、(甲基)丙烯酸 丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸—2— 乙基己酯 (甲基)丙烯酸的高级酯、苯乙烯 甲基丙烯酸酰胺、丙烯腈 (甲基)丙烯酸酯 低级丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、苯乙烯 各种交联单体	硬度、附着力 耐溶剂性、耐油性 柔韧性 耐水性 耐磨性、抗划伤 耐候性、耐久性、透明性 抗沾污性 耐水性、耐磨性、硬度、 拉伸强度、附着强度、耐 溶剂性、耐油性等



典型的乳液聚合—聚丙烯酸酯乳液

■ 苯乙烯—丙烯酸酯共聚乳液

聚苯乙烯吸水性低，价格便宜，但受紫外线照射易变黄，质脆耐冲击性差。与丙烯酸酯共聚，性能得到改善。苯丙乳液配方：

组 分		用量 (重量%)	组 分		用量 (重量%)
单体	丙烯酸丁酯	22.7	乳化剂	MS-1	2.4
	苯乙烯	21.9	保护胶体	聚甲基丙烯酸钠	1.4
	甲基丙烯酸甲酯	1.9	引发剂	过硫酸铵	0.2
	甲基丙烯酸	1.0	pH缓冲剂	碳酸氢钠	0.2
			介质	去离子水	48.3



典型的乳液聚合—聚丙烯酸酯乳液

■ 纯丙烯酸酯共聚乳液简称纯丙乳液

有很好的耐水性、耐碱性、耐候性、耐光性、成膜性和低气味等。纯丙乳液配方：

组 分		用量(重量份数)
单 体	丙烯酸丁酯	65
	甲基丙烯酸甲酯	33
	甲基丙烯酸	2
乳化剂	烷基苯聚醚磺酸钠	3
引发剂	过硫酸铵	0. 4
介 质	水	125



典型的乳液聚合—聚丙烯酸酯乳液

■ 醋酸乙烯—丙烯酸酯共聚乳液

简称醋丙乳液或乙丙乳液内增塑，提高耐水、耐碱性和改善附着力等。乙

丙乳液配方：

组 分		用量(重量份数)			
		1	2	3	4
单 体	醋酸乙烯酯	81	85	87	91
	丙烯酸丁酯	10	10	10	6
	甲基丙烯酸甲酯	9	5	3	3
	甲基丙烯酸	0. 6	0. 55	0. 5	0. 44
乳化剂	OP—10	1. 0	1. 0	0. 8	0. 8
	MS—1 (40%水溶液)	2. 0	2. 0	1. 6	1. 6
引发剂	过硫酸钾	0. 5			
pH缓冲剂	磷酸氢二钠	0. 5			
介 质	水	120			



醋酸乙烯—乙烯共聚乳液，简称EVA乳液

通过引入共聚单体乙烯，可明显地提高了涂膜的耐水性、耐碱性和耐沾污性。 EVA乳液配方：

组 分		用量 / 质 量份	组 分		用量 / 质 量份
介质	去离子水	800	pH缓冲剂	磷酸氢二钠	1
乳化剂	聚氧乙烯(n=35)壬酚	25	单体	醋酸乙烯	700
乳化剂	醚	15		乙烯	156
稳定剂	聚氧乙烯(n=10)壬酚	5	引发剂	过硫酸钾	12
乳化剂	醚	5	还原剂	甲醛化亚硫酸	60
pH调节剂	乙烯磺酸钠	2		氢钠(4%水溶	
	月桂基硫酸钠			液)	
	柠檬酸				