

建国 50 年来我国乳液聚合技术研究开发与工业生产成就及现状

曹同玉

(天津大学化工学院, 天津, 300072)

提要 综述了建国 50 年来我国乳液聚合合成橡胶、合成树脂及合成聚合物乳液工业从无到有、由小到大、由弱到强的发展历程, 介绍了我国乳液聚合新产品、新技术的开发以及乳液聚合物与聚合物乳液推广应用所取得的伟大成就。

关键词 乳液聚合, 聚合物乳液, 乳液聚合物, 胶乳

前言

乳液聚合技术萌生于本世纪早期, 30 年代见于工业生产, 目前乳液聚合法已成为高分子科学和技术的主要领域, 是生产高聚物的最重要的实施方法之一。和其它聚合方法相比, 乳液聚合有其独到的、不可多得的特点, 如乳液聚合体系粘度低, 易混合, 易散热; 既具有高的聚合反应速率, 又可以制得高分子量的聚合物; 以水为介质, 生产安全, 环境污染问题小, 且成本低廉; 所用设备和生产工艺简单, 操作方便, 生产灵活性强; 所制得的聚合物乳液可直接利用等等。这些宝贵的特点赋予了乳液聚合方法以强大的生命力, 使乳液聚合工业生产、理论研究、新技术新产品的开发一直处于快速发展之中。目前世界上每年通过乳液聚合法生产的聚合物数以千万吨计, 大量地用来制造合成橡胶、合成塑料、涂料、粘合剂、添加剂、浸渍剂、整理剂、絮凝剂、改性剂、光亮剂、油田堵水调剖剂、建筑材料、生物医学材料等, 乳液聚合物已广泛地应用在建筑、造纸、纺织、机械、化工、采油、皮革、医疗等各个部门及某些高新技术领域, 成为不可缺少的材料^[1]。

尽管乳液聚合法有如此之大的经济效益、社会效益和环境效益, 且国外很早就有乳液聚合物的生产, 但是我国乳液聚合工业却发展得很晚。解放前, 乳液聚合在我国是一个空白, 既没有乳液聚合物的生产, 也没有这方面的科学研究。解放后我国政府很重视发展乳液聚合工业, 解放不久就开始了乳液聚合技术的研究与开发, 早在 50 年代中后期就相继建成了几套乳液聚合物小型生产装置(聚氯乙烯, 1955 年, 锦西; 氯丁橡胶, 1957 年, 长春; 聚醋酸乙烯酯, 1959 年, 天津等), 开始进行小批量的生产。于 60 年代开始建设较大规模的乳液聚合物工业生产装置。尤其是改革开放以来, 我国加强了对乳液聚合的研究及新技术、新产品的开发, 同时引进了国外先进技术, 于是乳液聚合工业获得了突飞猛进的发展。目前我国用乳液聚合法可以大量地生产丁苯橡胶(SBR)及其胶乳、聚氯乙烯(PVC)及氯乙烯(VC)共聚物乳液、聚醋酸乙烯酯(PVAc)及醋酸乙烯酯(VAc)共聚物乳液、氯丁橡胶(CR)及其胶乳、丁腈橡胶(NBR)及其胶乳、聚丙烯酸酯及丙烯酸酯共聚物乳液、ABS 树脂等等。以下分别介绍建国 50 年来我国各种乳液聚合物及聚合物乳液的发展概况。

1 乳液聚合合成橡胶与合成胶乳发展概况

1.1 乳液聚合丁苯橡胶及丁苯胶乳

我国乳液聚合 SBR 的开始于 50 年代中期。于 1957 年在兰州建成一套乳液聚合 SBR 试验装置, 通过中试培养了技术工人和干部。1960 年从苏联引进了一套 11.5kt/a 的乳液聚合 SBR 生产装置, 其设备陈旧, 且采用落后的热法工艺。1963~1965 年兰化对老工艺和旧设备进行了改造, 开发成功了冷法生产工艺, 其产量增加至 35kt/a, 同时大大提高了产品质量^[2]。

为满足国内对 SBR 的需求, 吉化公司和齐鲁石化先后从日本合成橡胶公司和瑞翁公司各引进了一套 80kt/a 乳聚 SBR 生产装置, 分别于 1982 年和 1987 年投产。截止 1997 年我国乳液聚合 SBR 产量已达到 220kt/a^[3]。

在“七五”期间兰化研究院开发了羧基丁苯胶乳^[4],利用这项技术,在兰化和齐鲁石化分别建成了 2 kt/a 和 10 kt/a 的羧基丁苯胶乳生产装置。几乎与此同时,北京燕化公司地毯厂也建成了羧基丁苯胶乳生产车间,年产量为 2.5 kt。后来上海高桥石化与德国巴斯夫公司合资建成了产量为 20 kt/a 羧基丁苯胶乳的生产装置^[5],于 1992 年年底投产,其产品销路甚好,主要用作地毯背衬材料和纸张涂布粘合剂。

吉化公司研究院于 60 年代末就开始了丁苯吡胶乳的研制,70 年代制成了性能较好的产品,并进行了批量生产,90 年代初期该院又进行了丁苯吡胶乳工业放大研究,目前已形成了一定的生产规模,并已开始河南濮阳等地建厂。丁苯吡胶乳主要用于轮胎帘子线的浸渍,可以显著提高帘子线和橡胶之间的结合力,使轮胎质量提高,寿命延长。另外,这种胶乳也应用于化纤、纺织、帆布等行业,目前国内需求量在万吨以上,主要依赖进口,因此大力开发丁苯吡胶乳也是当务之急^[6]。

1.2 乳液聚合丁腈橡胶及丁腈胶乳

60 年代初期我国由苏联引进了乳液聚合硬 NBR 生产技术,于 1962 年 8 月投产,生产能力为 3.5 kt/a。多年来我国科学工作者一直在从事乳聚 NBR 的研究,经过技术攻关,开发成功了软 NBR、端羧基 NBR、液体 NBR、粉末 NBR、NBR 胶乳等新品种,并已投入批量生产。吉化公司于 1993 年从日本 JSR 公司引进了非污染型乳聚软 NBR 生产线,生产能力为 10 kt/a;最近兰化也从日本瑞翁公司引进了 15 kt/a 乳聚 NBR 生产技术,将于 1999 年 10 月正式投产。至此我国共有近 30 kt/a 乳聚 NBR 的生产能力,基本上满足了我国对 NBR 和丁腈胶乳的需求^[7]。

1.3 乳聚氯丁橡胶及氯丁胶乳^[2]

早在 50 年代初期我国就开始了乳聚 CR 的研究开发工作,1953 年建成了日产 15 kg CR 的实验装置,1957 年在四川长寿建成了月产 1 t CR 的中试车间,1958 年 10 月建成了 2 kt/a 的生产装置。化工部于 1965 年组织全国技术力量对乳聚 CR 装置进行了技术攻关,实现了设备和工艺的改造。多年来在这一领域的工作者们经过不懈地努力,制成了非硫调节剂型、粘接剂型、膏状 CR 及羧基 CR 等许多新品种,并多次对乳聚 CR 装置进行改造和扩建。目前长寿化工厂、山西省化工厂和青岛化工厂均建有 5 kt/a 规模的乳聚 CR 装置,均满负荷或超负荷生产,其产品供不应求。

1.4 其它乳聚合成橡胶及胶乳

我国于 80 年代开始研制乳聚聚丙烯酸酯橡胶,目前已在吉林和北京通县建成小规模生产装置(约 0.5 kt/a),生产出了批量性能较好的产品^[8,9]。这种橡胶的耐热、耐油、耐臭氧等性能优于 NBR 和 CR,与硅橡胶和氟橡胶相当,但其成本比后二者低得多。这种橡胶可应用于汽车、电子、化工、建筑等领域。此外,国内也有人进行了丁二烯胶乳的研制,将其用作皮革涂饰剂,性能优异;也研制出了偏二氯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物胶乳、氯丁橡胶接枝甲基丙烯酸酯胶乳、聚丁二烯接枝苯乙烯胶乳等新产品。

2 乳聚合成树脂及其乳液发展概况

2.1 聚氯乙烯糊树脂及氯乙烯共聚物乳液

早在 1953 年我国就开始了乳聚 PVC 糊树脂的探索性实验,1955 年在锦西化工厂进行了 100 t/a 连续乳液聚合中间试验。于 1961 年和 1962 年武汉建汉化工厂和上海天原化工厂分别建成了 100 t/a 间歇乳液聚合中间试验装置,后来该二厂均扩建至 2 kt/a 的生产规模。后来,牡丹江树脂厂、南通树脂厂和西安化工厂相继投产,至此我国已有 5 个厂家生产 PVC 糊树脂,时至 1985 年全国总生产能力为 16.5 kt/a,实际产量为 13.0 kt/a。

述及我国 PVC 糊树脂的发展历程还应当提及的是早在 1960 年,吉林电石厂从前民主德国 Buna 化工厂引进了一套 12 kt/a 连续法乳聚 PVC 糊树脂生产装置,因为技术和人为的原因迟迟没有正式投产,这套装置经过反复技术改造,直到 1991 年才在西安正常运行。

为了适应我国对 PVC 糊树脂的需求,从 80 年代中期开始,许多厂家如牡丹江树脂厂、沈阳化工厂、天原化工厂、天津化工厂、上海氯碱化工厂、合肥化工厂、建汉化工厂等先后从日本、美国、法国等国引进了先进生产技术,使我国 PVC 糊树脂生产上了一个新台阶,其产量和质量大幅度提高,规模、品种迅速增多,在 PVC 树脂中所占的比例逐年增长,目前我国已有 26 个 PVC 糊树脂生产厂家^[10,11]。历年来我国 PVC 糊树脂产量增长情况如表 1 所示。

表 1 历年来我国 PVC 糊树脂增长概况

年份	1964	1980	1985	1989	1995
产量(kt/a)	0.10	5.40	13.00	25.40	96.80

另外,天原化工厂于 1975 年开发出氯乙烯-偏二氯乙烯共聚物乳液,并投入生产,此后南通树脂厂、锦西化工厂等厂家也相继投入了批量生产,所生产的这种乳液主要在建筑业中作为防水、防潮、防锈、防腐涂料^[12]。

2.2 醋酸乙烯酯聚合物及其共聚物乳液

1958 年原重工业部化工司组织十省市会战,建成了生产能力为 158 t/a VAc 单体的中试装置,次年在天津有机化工实验厂第一次合成出了 PVAc 乳液。1964 年北京有机化工厂建成了生产能力为 3 kt/a 的 PVAc 乳液的生产装置,后扩建成 20 kt/a 的生产规模。此后在山西维尼纶厂、福建维尼纶厂、湖南维尼纶厂、贵阳有机化工厂、四川维尼纶厂等许多单位相继投产,并不断扩大其生产规模。目前生产 PVAc 乳液万吨以上的有两家(北京有机化工厂和山西维尼纶厂),千吨以上的有 20 余家,此外在全国还雨后春笋般地涌现出至少有大大小小几百个生产 PVAc 乳液的厂家,其总产量 1988 年为 80 kt/a,1996 年为 215 kt/a,1997 年为 247.3 kt/a^[13,14]。

最大的 VAc 共聚物乳液品种是 VAc 和乙烯的共聚物(EVA)乳液。我国于 70 年代就开始了 EVA 乳液的研制开发,1976 年北京有机化工厂建成 20 t/a 的中试装置,1982 年上海化工研究院建成了 50 t/a 的小型装置,进行了小批量生产。80 年代后期,北京有机化工厂从美国 Reichheld 化学公司引进一套 15 kt/a EVA 乳液的生产装置,于 1988 年投产;90 年代初四川维尼纶厂也从美国引进了一套 15 kt/a 的生产装置,于 1991 年投产;此外,在江西维尼纶厂也建成了一套 3 kt/a 的国产设备,至此我国已有 33 kt/a EVA 乳液的生产能力。由于 EVA 性能好,用途广,且价格适中,故各厂家均超负荷生产,但产品仍供不应求,1997 年乳聚 EVA 的产量已达 44 kt/a^[16,17]。

另外,北京有机化工厂还从英国皇冠公司引进一台生产 VAc 和丙烯酸酯共聚物乳液的环管式反应器,1992 年投产,其生产能力为 3 kt/a^[18]。

2.3 乳液接枝 ABS 树脂^[19~22]

我国早在 1963 年就开始研制 ABS 树脂,70 年代初兰化公司建成我国第一套乳液接枝法 ABS 装置,1975 年投产,生产能力为 2 kt/a;高桥石化也建成了一套 1 kt/a 的 ABS 装置,于 1978 年试车成功。80 年代初兰化公司从日本三菱人造丝公司引进了 10 kt/a 的 ABS 装置,1984 年底投产;不久高桥石化也从美国钢铁公司引进了 ABS 生产线,生产能力为 22.5 kt/a,于 1987 年投产;进入 90 年代以来,吉化(100 kt/a)、大庆(50 kt/a)、镇江(40 kt/a)等地相继从国外引进了 ABS 生产技术,已于 1997~1998 年底投产,至此我国已有 200 kt/a 以上的 ABS 树脂生产能力,但其开工率尚低。历年来我国 ABS 树脂的实际生产量增长情况如表 2 所示。

表 2 历年来我国 ABS 树脂产量增长情况

年份	1980	1985	1990	1995	1997
产量(kt/a)	3.30	11.27	13.53	35.70	50.00

由于 ABS 树脂是一种性能优异的工程塑料,在家用电器、汽车工业、机械工业、仪器仪表、办公用品等许多行业得到了广泛的应用。我国对 ABS 树脂的需求量很大,仅 1997 年就为 700 kt,需大量依赖进口,其自给率仅为 21%,故我国目前正拟兴建更大规模的 ABS 生产装置,并加速对现有引进技术的消化吸收,提高开工率。预计到 2000 年我国 ABS 树脂生产能力可达到 360 kt/a,到 2010 年可增至 1190 kt/a。

2.4 丙烯酸系聚合物及其共聚物乳液

上海珊瑚化工厂于 50 年代就开始研究丙烯酸及其酯类的合成工艺。60 年代国内已有 10 余套丙烯酸系单体的生产装置,其中上海皮革化工厂生产能力最大,达 5.5 kt/a。80 年代以前在全国实际产量一直在 3.5 kt/a 以下,其品种也仅限于丙烯酸和丙烯酸甲酯。对丙烯酸系聚合物乳液的研究和应用则微乎其微。80 年代以来,我国开始引进国外丙烯酸系单体生产技术,首先北京东方化工厂从日本触媒化学公司引进了成套装置,于 1984 投产。后来吉化公司和上海高桥石化也从日本三菱油化引进技术,分别于 1992 年和 1994 年投产^[23]。该三厂丙烯酸及其酯类截止

到 1998 年底的生产能力如表 3 所示^[24]。

表 3 1998 年我国各厂丙烯酸系单体生产能力

厂家	北京东方化工厂	吉化公司	上海高桥石化
生产能力(kt/a)	80 0	27 0	30 0

丙烯酸及其酯类生产技术的开发和引进带动了丙烯酸系聚合物乳液的研究、开发和生产,苯丙型、乙丙型、纯丙型等各种型号、性能各异的丙烯酸系聚合物乳液应运而生,同时也从国外引进了部分乳液聚合配方^[25],使国内丙烯酸系聚合物乳液的产量逐年增加,如表 4 所示^[14],其应用领域也不断扩大,已广泛地用来制造乳液涂料(乳胶漆)、压敏胶、涂布纸粘合剂、建筑密封胶、水泥改性剂、织物印花粘合剂、喷棉胶、无纺布粘合剂、织物上浆剂、地毯背衬等等^[26]。

表 4 我国丙烯酸系聚合物乳液发展概况

年份	1988	1992	1993	1995	1996	1997
产量(kt/a)	32	88	100	144	165	197 .6

2 5 其它聚合物乳液

聚氨酯(PU)乳液是在外加乳化剂,或在 PU 分子链上引入的亲水或者带电基团的稳定作用下,通过高强度的外力剪切,将 PU 以乳胶粒的形式分散在水中而制成的。由于 PU 性能优异及 PU 乳液以水为介质,无环境污染问题,故日渐成为人们关注的热门课题。于 70 年代初期,化工部兰州涂料研究所就开始了 PU 乳液的研制工作。70 年代中后期,天津、沈阳、广州等地的皮革研究所及厂家也相继开设了 PU 乳液研究课题。80 年代以来,成都、安徽、南京、天津、山东、山西、辽宁等地的大专院校和研究单位进行了更深入的研究,开发出许多新配方、新工艺和新产品,并在四川多个厂家、安徽大学、江苏张家港、广东中山和新会、河南开封、浙江杭州、辽宁丹东等地相继投入批量生产,并将其应用于皮革涂饰剂、木材粘合剂、织物整理剂等方面,取得了很好的效果^[27,28]。

聚丙烯酰胺(PAM)乳液是一种油包水型的反相乳液。于 80 年代初我国就开始了 PAM 乳液聚合的研究^[29],“七五”期间天津大学开发成功 PAM 乳液,并建成了年产 500t 乳液的生产装置,其生产过程包括乳化、聚合、浓缩、后处理四个工序,所制得的 PAM 乳液分子量达 800 万以上,分子量分布窄,可速溶(3min 即可全部溶解),抗剪切,残余单体含量低,无凝聚物存在,且其存贮稳定性好(>9 个月),其质量指标全部达到国际先进水平。这种乳液用作油田堵水调剖剂可大大提高晚期油田的原油采出率。经过 900 釜次的生产和 12 个油田的应用考验,证明了这种 PAM 乳液油田堵水调剖剂是理想的产品^[30]。

有机硅乳液通常是先将有机硅单体在乳化剂存在下通过机械剪切或超声乳化等手段制成乳状液,然后在一定条件下进行聚合而制成的^[31]。目前我国已有许多单位进行制备该种乳液的研究和批量生产,同时在国内人们也正在致力于研究有机硅共聚物乳液、共混乳液、复合乳液及微乳液等,已取得了可喜进展,所制得的有机硅乳液已较广泛地应用作织物整理剂、消泡剂、涂料、皮革涂饰剂、不干胶隔离剂等等。

3 我国乳液聚合研究与开发现状

随着我国乳液聚合工业的快速发展,人们对乳液聚合新理论、新技术与新产品的研究与开发也日趋活跃,涌现出大量关于乳液聚合的科研成果、学术论文、专利、专著等等。尤其是改革开放以来,我国许多高等院校、研究单位和生产单位相继开设了乳液聚合研究课题,浙江大学、湖北大学、天津大学、四川联大、兰化公司研究院、北京东方化工厂、化工部兰州涂料所、化工部常州涂料所、河北科技大学、北京化工大学、山东大学、河北工业大学、吉化公司研究院、北京有机化工厂、复旦大学、天津有机化工实验厂、中国科学院成都有机化学研究所、中国林业科学研究所、河北纺织科学研究所、厦门大学、华东理工大学、锦西化工研究院、武汉建汉化工厂、上海天原化工厂等许多单位在无皂乳液聚合、微乳液聚合、种子乳液聚合、形成核壳结构乳胶粒的乳液聚合、形成梯形乳胶粒的乳液聚合、矫

正批量法乳液聚合、半连续乳液聚合、分散聚合、微悬浮聚合、互穿网络聚合物乳液的制备、反应性聚合物微凝胶的制备、单分散大粒径聚合物功能微球的制备、高浓聚合物乳液的制备、有机-无机复合聚合物乳液的制备、转相乳液聚合、反相乳液聚合、乳液附聚等新技术、新产品的开发等方面;在乳液聚合动力学与反应机理研究、数学模型化与计算机模拟、乳胶粒结构形态控制与表征等理论工作方面;在乳液聚合反应工程和工艺研究方面;以及在聚合物乳液向各个领域的推广应用方面都做了大量工作,这些诸多方方面面的工作无疑将对我国乳液聚合工业进一步腾飞起着至关重要的作用。

4 参考文献

- 1 曹同玉,刘庆普,胡金生.聚合物乳液合成原理、性能及应用,北京:化学工业出版社,1997
- 2 刘大华.合成橡胶工业手册,北京:化学工业出版社,1991
- 3 熊利民,王军.吉化有机科技,1988,35:6
- 4 蓝其盈.合成橡胶工业,1996,19(2):92
- 5 橡胶工业,1992,15(1):27
- 6 王崇高.合成橡胶工业,1993,2:99
- 7 吉化有机科技,1998,37:32
- 8 吴德金.合成橡胶工业,1996,19(1):42
- 9 橡胶工业,1994,41(8):506
- 10 司光业,王立贵,邱文豹,许志华.聚氯乙烯,1997,4:1
- 11 刘玉君.聚氯乙烯,1994,1:49
- 12 朱云新.聚氯乙烯,1991,6:19
- 13 贺玉芝.中国胶粘剂,1994,3(4):8
- 14 张在新,余永涵,杜梦麟.中国胶粘剂,1998,7(1):41
- 15 杜梦麟.中国胶粘剂,1995,4(1):15
- 16 曾正荣,司徒浩,欧毅勇.现代化工,1996,11:20
- 17 杜梦麟.聚合物乳液通讯,1993,2:1
- 18 张正根.聚合物乳液通讯,1993,2:37
- 19 吴本仁.合成树脂及塑料,1989,增刊,53
- 20 刘祥,于在璋,潘祖仁.高分子通报,1993,1:43
- 21 李克汉,张传贤.塑料工业,1998,26(5):1
- 22 郑宁来.塑料,1998,4:7
- 23 张翼鸿.丙烯酸化工,1997,10(1):1
- 24 陶子斌.丙烯酸化工,1999,12(1):37
- 25 聚合物乳液通讯,1985,1:49
- 26 路敏俊.丙烯酸化工,1999,12(1):1
- 27 卿宁,张晓镭,俞从正,田禾.中国皮革,1999,28(7):5
- 28 李建宗,李士杰.聚氨酯工业,1997,4:11
- 29 胡金生,哈润华,顾汉卿.高分子材料科学与工程,1985,1:34
- 30 刘庆普,侯斯健,哈润华.石油学报,1996,17(2):62
- 31 黄世强,彭慧,黄鹤,李盛标.聚合物乳液通讯,1997,16(1):22

Achievements and Current Situation both in Studies and Developments of Emulsion Polymerization Technology and in its Industry Since Foundation of Our State for 50 Decades

Cao Tongyu

(*School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072*)

Summary In the present paper the development cause in our country growing out of nothing, from little to a few and from weaker to stronger for the synthetic rubbers, resins and polymer emulsions produced by emulsion polymerization since establishing the state for 50 years is reviewed. The great achievements and the current situation of the theoretical study, the developments of both novel products and new techniques, and applications of emulsion polymer and polymer emulsions are introduced.

Key words Emulsion polymerization, Polymer emulsion, Emulsion polymer, Latex

(上接第 21 页)

29 许光学, 刘水平 · 催化学报, 1998, 19(3): 251

30 祝方明, 林尚安 · 高分子学报, 1998, (4): 424

31 林尚安, 祝方明 · 茂金属催化聚合及聚合反应工程研讨会, 1998, 杭州

32 阎卫东, 胡友良 · 茂金属催化聚合及聚合反应工程研讨会, 1998, 杭州

33 谢光华, 王金梅 · 高分子学报, 1994, (4): 495

34 王齐, 封麟先 · 高分子学报, 1998, (2): 154

35 孙俊全, 潘志达 · 茂金属催化聚合及聚合反应工程研讨会, 1998, 杭州

36 潘志达, 孙俊全, 杨士林 · 茂金属催化聚合及聚合反应工程研讨会, 1998, 杭州

37 孙俊全, 潘志达 · 茂金属催化聚合及聚合反应工程研讨会, 1998, 杭州

38 钱长涛 · 茂金属催化聚合及聚合反应工程研讨会, 1998, 杭州

Progress in Metallocene-based Catalysts and Polyolefines in China

Chen Wei, Guo Zifang, Wang Ruen, Jing Zhenhua

(*Research Institute of Petroleum Processing, Beijing 100083*)

Summary This paper presents an overview of the progress in Metallocene-based catalysts and polyolefines in China, including the research and development of Metallocene catalysts; the preparation of Metallocene-based polyolefines both in laboratory and in pilot plant scale; polymer characterization; grade-development and application of target products etc.

Key words Metallocene, Polyolefines, Development progress, Production facility