

乳液聚合体系稳定性控制及其工艺优化分析

裴春杰

浙江海钛新材料科技股份有限公司 浙江嘉兴 314201

【摘要】在新时代背景下，高分子合成工业正向精细化、高性能化快速发展，乳液聚合作为制备高分子乳液的核心方法，其体系稳定性与工艺效率直接决定产品质量与生产效益。乳液聚合体系是包含单体、水、乳化剂、引发剂的复杂热力学不稳定体系，聚合过程中易出现凝聚、结块等问题，严重影响生产连续性与产品性能。因此，深入探究乳液聚合体系的失稳机理，系统分析影响稳定性的关键因素，并据此开展工艺优化，具有极为重要的理论意义与现实价值。本文系统阐述稳定性理论基础，剖析关键工艺参数，从配方设计、过程控制、设备改进等维度探讨工艺优化路径。

【关键词】乳液聚合；稳定性控制；工艺优化

Stability Control and Process Optimization Analysis of Emulsion Polymerization Systems by
Pei Chunjie

Zhejiang Haitai New Materials Technology Co., Ltd., Jiaxing City, Zhejiang Province 314201

【Abstract】In the context of the new era, the polymer synthesis industry is rapidly advancing toward refinement and high-performance development. As the core method for preparing polymer emulsions, emulsion polymerization systems' stability and process efficiency directly determine product quality and production efficiency. Emulsion polymerization systems are complex thermodynamically unstable systems comprising monomers, water, emulsifiers, and initiators. During polymerization, issues such as coagulation and clumping frequently occur, severely impacting production continuity and product performance. Therefore, in-depth investigation into destabilization mechanisms of emulsion polymerization systems, systematic analysis of key stability influencing factors, and subsequent process optimization hold significant theoretical and practical value. This study systematically elucidates stability theoretical foundations, analyzes critical process parameters, and explores process optimization pathways from perspectives including formulation design, process control, and equipment improvement.

【Key words】Emulsion polymerization; Stability control; Process optimization

引言

乳液聚合凭借以水为分散介质、传热效率高、产品分子量高等显著优势，在涂料、胶粘剂、合成橡胶等领域广泛应用。随着市场对聚合物乳液性能要求不断提升，以及生产对高效、绿色、稳定工艺的迫切需求，乳液聚合体系的稳定性控制问题日益凸显。稳定的乳液聚合体系要求聚合过程平稳进行，避免暴聚、凝胶、结垢等现象，最终获得粒径均一、固含量高、储存稳定性良好的产品。然而，乳液聚合体系本质上是热力学亚稳定分散体系，其稳定性受化学反应动力学、胶体化学相互作用及流体力学条件等多重因素耦合影响，任何关键参数波动均可能诱发体系失稳。

1 乳液聚合体系的稳定性理论基础

乳液聚合体系的稳定性主要依赖于乳化剂在单体-水界面形成的吸附层所提供的空间位阻和静电斥力，其本质是胶体分散体系的动力学稳定性问题。在聚合反应开始前，单体以液滴形式分散于水相中，表面吸附着乳化剂分子形成稳定

的单体乳液。当引发剂分解产生自由基并进入增溶胶束或单体液滴引发聚合后，反应体系经历胶束成核、乳胶粒生长等阶段，最终形成由聚合物乳胶粒、残余单体、乳化剂及水相组成的复杂分散体系。在这一动态演变过程中，乳胶粒的聚集倾向始终存在，其稳定性由粒子间的相互作用势能决定。根据经典的 DLVO 理论，乳胶粒间的总势能是范德华引力势能与双电层静电斥力势能之和，当静电斥力占主导时，体系呈现稳定状态；当粒子间距离缩小至范德华引力占优的区域时，则发生絮凝或聚结。在聚合体系中，由于反应持续进行，乳胶粒表面性质、水相离子强度、乳化剂浓度等参数不断变化，导致相互作用势能动态调整。因此，维持乳液聚合体系稳定性的关键在于，在整个聚合周期内，确保乳胶粒表面始终保持足够强度的保护层，以有效克服粒子间的聚集倾向。

2 影响乳液聚合体系稳定性的关键因素分析

2.1 乳化剂种类与浓度的影响

乳化剂作为乳液聚合体系中最重要稳定剂，其种类选择和浓度配比直接决定了初始单体乳液的稳定性及聚合过程中乳胶粒的稳定状态。阴离子型乳化剂因其在乳胶粒表面

形成高电荷密度、强静电斥力的吸附层,通常能提供优异的机械稳定性和储存稳定性,是工业生产中最常用的乳化剂类型。非离子型乳化剂则主要通过聚氧乙烯链段的水化作用产生空间位阻稳定效应,其对电解质和温度变化的耐受性更强,但单独使用时稳定能力相对较弱。在乳液聚合实践中,常采用阴离子与非离子乳化剂复配体系,利用二者的协同效应,既能通过静电斥力抑制粒子碰撞,又能通过空间位阻增强界面膜的弹性和厚度,从而显著提升体系对剪切、冻融、电解质等多种失稳因素的耐受能力。乳化剂浓度对稳定性的

影响呈现非单调特征:当乳化剂浓度低于临界胶束浓度时,胶束成核无法有效进行,生成的乳胶粒数量少、尺寸大,体系稳定性差;随着乳化剂浓度增加,胶束数量增多,乳胶粒粒径减小,总表面积增大,需要更多的乳化剂覆盖表面以维持稳定;但乳化剂浓度过高不仅增加成本,还可能导致体系泡沫增多、产品耐水性下降,且过量的游离乳化剂可能通过桥联絮凝作用破坏稳定性。为直观对比不同乳化剂种类及浓度下的乳液稳定性表现,表1汇总了典型工艺条件下的实验结果。

表1 不同乳化剂种类与浓度对乳液聚合体系稳定性的影响

乳化剂类型	乳化剂浓度 (相对单体质量%)	乳胶粒 平均粒径 (nm)	凝聚率 (%)	机械稳 定性	耐电解质 稳定性	主要失稳现象
阴离子型 (SDS)	0.5 (< CMC)	320	8.6	差	差	粒径分布宽,絮凝严重
阴离子型 (SDS)	2.0 (> CMC)	98	1.2	良好	中等	泡沫较多,耐水性下降
非离子型 (TX-100)	2.0	156	3.8	中等	良好	聚合速率偏低,转化率不足
阴/非复配 (SDS/TX-100)	1.0 + 1.0	85	0.4	优异	优异	无明显失稳
阴/非复配 (SDS/TX-100)	2.5 + 2.5	72	1.5	良好	良好	泡沫多,乳液黏度异常升高

注: SDS 为十二烷基硫酸钠(典型阴离子乳化剂); TX-100 为辛基苯酚聚氧乙烯醚(典型非离子乳化剂); CMC 为临界胶束浓度;凝聚率指聚合完成后过滤得到的凝胶占固体总质量的比例。从表1可知,单独使用阴离子乳化剂在低于 CMC 时稳定性极差,高于 CMC 后虽能获得较小粒径,但泡沫和耐水性问题突出;单独使用非离子乳化剂虽具有较好的电解质耐受性,但聚合活性和总体稳定能力有限。相比之下,阴/非离子复配体系在适宜的浓度组合下(如 1.0%+1.0%),可获得粒径小、凝聚率低、机械与电解质稳定性均优异的乳液产品。因此,在工艺设计中,需根据目标产品的粒径要求、固含量及聚合工艺路线,精确确定乳化剂的最佳种类组合与浓度范围。

2.2 单体组成与加料方式的影响

单体的化学结构、水溶性及其在聚合过程中的加料方式对乳液聚合体系的稳定性具有决定性影响。不同单体的极性差异会导致其在乳胶粒中的分布及与水相的亲水性不同,从而改变乳胶粒的表面特性和界面状态。例如,当聚合体系中引入羧基、羟基等功能性单体时,这些极性基团倾向于分布在乳胶粒表层,一方面通过自身电离或水化增强稳定效应,另一方面也可能因与金属离子形成不溶性盐或发生链间氢键作用而导致体系增稠或凝聚。单体在聚合过程中的加料方式直接关系到反应器的热质传递条件和乳胶粒形态演变路径。采用一次性加料法时,体系起始单体浓度高,聚合反应剧烈,大量聚合热瞬间释放,易造成局部过热,使乳化剂脱附或界面膜破裂,引发凝聚;同时,高单体浓度下,乳胶粒溶胀程度大,粒子间碰撞频率增加,失稳风险上升。相比之下,半连续加料或种子乳液聚合工艺通过控制单体的加入速率,使聚合反应在相对恒定的单体浓度下进行,有效平抑了反应放热,并保持乳胶粒处于适中的溶胀状态,有利于维持体系的动态稳定性。特别是在制备高固含量乳液时,采用分段加料、连续滴加等半连续工艺,可以显著降低聚合过程中因黏度突增或相转变引发的稳定性问题。因此,合理的单体组成设计应与优化的加料策略相配合,确保聚合过程平稳可控。

2.3 引发剂体系与反应温度的影响

引发剂种类、浓度及其分解速率通过影响自由基生成速率和聚合反应动力学,间接或直接地作用于乳液聚合体系的稳定性。水溶性引发剂如过硫酸盐在乳液聚合中应用最为广泛,其分解产生的自由基首先在水相中引发溶于水的单体,形成的短链自由基进入胶束或乳胶粒后继续增长。当引发剂浓度过高时,自由基生成速率过快,导致聚合速率急剧升高,聚合热集中释放,同时乳胶粒数量激增,总表面积大幅增加,若体系中乳化剂不足以稳定新生粒子,极易发生团聚。反应温度对引发剂分解速率和链增长速率均有显著影响,温度的升高一方面加速引发剂分解,提高自由基生成速率,另一方面降低水相黏度,加速粒子布朗运动,增加碰撞频率。然而,温度过高会导致乳化剂在水相和界面上的分配平衡发生改变,可能引起乳化剂脱附,削弱界面膜的稳定性。此外,过高的反应温度还可能加剧单体的气化,造成回流或压力波动,干扰体系的物理稳定性。因此,引发剂体系的选择与反应温度的设定需综合考量单体反应活性、产品性能要求以及聚合设备的热移除能力,以实现稳定与效率的平衡。

2.4 搅拌与体系 pH 值的影响

搅拌作为乳液聚合过程中的关键物理因素,其强度与方式对体系的传热、传质及胶体稳定性产生直接影响。适当的搅拌能够促进单体分散、热量均匀分布以及反应组分混合,有利于维持聚合过程的稳定性。但当搅拌强度过大时,高速旋转的搅拌桨产生的剪切力会直接作用于乳胶粒,一方面可能将已吸附的乳化剂从粒子表面剥离,降低界面膜的强度;另一方面,高剪切条件下粒子间碰撞频率和动能增加,当碰撞能量超过粒子间斥力能垒时,便会发生不可逆的聚并。尤其是在聚合后期,随着单体转化率升高,体系黏度增大,为维持混合效果而提高搅拌转速时,往往更容易诱发凝胶现象。反之,搅拌强度不足则会导致单体分散不均、局部热点形成以及聚合速率差异,同样不利于稳定性控制。体系 pH 值同样是影响乳液聚合稳定性的重要化学因素,特别是对于采用羧基单体或含有可电离基团的乳化剂的体系。pH 值的变化会改变乳胶粒表面羧基的电离程度,进而影响双电层的

厚度和 ζ 电位的大小。在酸性条件下,羧基质子化程度高,静电斥力减弱,体系对电解质和机械作用的敏感性显著增加,易发生絮凝。而在碱性条件下,羧基充分电离,静电斥力增强,稳定性提高。因此,在乳液聚合过程中,通常采用缓冲剂维持反应体系在弱碱性范围,以保障乳胶粒的静电稳定效应,并防止设备腐蚀。

3 乳液聚合体系的工艺优化策略

3.1 配方设计与原料优选

配方设计是乳液聚合工艺优化的基础环节,其核心在于通过精准调控各组分比例与原料选择,为体系稳定性奠定热力学基础。优化配方时,首先应根据目标产物的应用性能要求,合理确定单体组合及其配比,优先选用聚合活性相近、共聚竞聚率适中的单体组合,以减少因反应速率差异导致的组分分布不均和局部过度聚合现象。对于亲水性较强的功能性单体,其用量需严格控制,在体系可稳定承载的范围内,并可通过在聚合后期加入的方式,避免其在聚合早期过度集中于粒子表面而引发稳定性问题。乳化剂的选择与复配是配方优化的关键,除考虑常规的阴离子与非离子复配外,还可根据体系特性引入反应性乳化剂,该类乳化剂分子中含有可参与聚合的双键,能够以共价键方式键合在乳胶粒表面,从根本上解决了乳化剂解吸与迁移问题,显著提升乳液对高剪切、冻融及电解质等的耐受能力。通过系统的配方优化,使各组分之间形成协同稳定机制,是提升乳液聚合体系本征稳定性的根本途径。

3.2 聚合过程动态调控

在乳液聚合工艺中,将静态的配方优化延伸至动态的过程控制,是实现稳定性精确调控的重要手段。传统乳液聚合往往采用恒定工艺参数,难以应对聚合过程中体系状态的非线性变化,而动态调控策略通过实时监测与调整关键变量,使聚合反应始终运行在稳定窗口内。温度控制是过程调控的核心,现代聚合工艺多采用程序升温或分段控温策略,在聚合初期适当控制引发速率以避免爆聚,在中后期根据转化率与黏度变化逐步提升反应温度以保证单体转化率。对于聚合热释放集中、黏度变化剧烈的体系,可引入反应量热或在线黏度监测技术,据此实时调整冷却介质流量或搅拌转速,确保体系热质传递始终处于匹配状态。单体加料速率的动态优化同样至关重要,特别是在半连续聚合工艺中,采用变速加料策略,在聚合反应活性较高阶段适当降低加料速率,待反应平稳后再恢复至正常加料速率,能够有效防止单体累积和瞬时反应速率过高。对于pH值敏感体系,通过在线pH监

测与自动补加碱液装置,维持反应全过程的pH值在最优范围内,可确保乳胶粒表面电荷密度稳定。对于引发剂,可采用分步添加或复合引发体系,在不同聚合阶段激活不同的引发机制,使自由基生成速率与聚合体系的转化率、黏度变化相适配。动态调控策略的实施需要建立在充分理解聚合体系动力学与稳定性演变规律的基础之上,并结合先进的过程控制技术,实现对乳液聚合过程的精细化、智能化操作。

3.3 设备结构与操作条件优化

设备结构参数与操作条件的选择直接决定了乳液聚合体系内部的流体力学环境与传热传质效率,是工艺优化中不可忽视的硬件基础。反应器结构方面,高径比、搅拌桨类型、挡板设置等因素共同决定了釜内流型与混合效果。对于高固含量乳液聚合体系,宜采用大直径、低转速的推进式或涡轮式搅拌器,配合适当的挡板结构,在保证全釜宏观混合均匀的同时,避免桨叶末端产生过高的局部剪切应力。搅拌转速的设定应与聚合阶段相匹配,反应初期可适当提高转速以促进单体分散与传热,反应后期当体系黏度显著上升时,应适当降低转速,重点防止高剪切下粒子碰撞聚并,同时可配合使用锚式或框式搅拌器改善近壁区的混合效果。反应器传热能力的优化对维持聚合稳定性同样关键,可通过采用内置盘管、半管夹套或增设外循环冷却系统等方式,增强聚合热的移除能力,避免因温度波动导致的稳定性下降。此外,设备的清洁度与内壁光洁度对防止壁面结垢、减少凝胶粒子产生具有重要影响,采用镜面抛光处理并定期清洗,能有效降低聚合物在器壁上的沉积倾向。对于大型聚合装置,还可引入多点温度测量与分区控温技术,消除反应器内的温度梯度,确保体系各区域反应进程的同步性。设备结构与操作条件的协同优化,能够为乳液聚合体系构建一个稳定、均匀、可控的物理反应环境,为工艺稳定运行提供坚实保障。

4 结语

乳液聚合体系的稳定性控制涉及胶体化学、聚合反应工程与流体力学等多学科交叉,其核心在于动态反应过程中始终维持乳胶粒间净相互作用势能为正,有效抑制粒子聚集与聚并。高稳定性乳液聚合体系需建立在科学配方设计基础之上,通过乳化剂精准复配与功能性单体合理使用,构建稳固的乳胶粒界面保护层;同时应将静态配方优化扩展至动态过程控制,采用程序控温、变速加料等先进手段;此外还需重视反应设备与操作条件的协同优化。通过多维度、系统性的工艺优化,可有效提升体系稳定性,为制备高性能聚合物乳液产品提供可靠技术支撑。

参考文献

- [1]黄年彬,倪晓东.浅谈聚丙烯酸酯乳液聚合反应的生产工艺优化[J].科技成果纵横, 2019, 28(18):1.
- [2]戴文伟,王迎欣,万娇,等.反相乳液聚合法制备P(AM-AMPS)纳米微球及其性能研究[J].江西科技师范大学学报, 2025(6):9-14.
- [3]张艳辉,陈维余,孟科全,等.海上油田乳液聚合物冻胶在线调驱参数优化研究[J].当代化工, 2020(5):4.
- [4]陈晓佳,关颖彤,周树林.数码白浆用非离子丙烯酸乳液的合成和应用[J].丝网印刷, 2025(23):36-39.
- [5]陈关昌,刘国贵.聚丙烯酸酯乳液聚合与改性优化[J].文渊(高中版), 2021(12).