

文章编号: 1673-3851 (2011) 05-0663-06

# Al(OH)<sub>3</sub>/聚丙烯酸酯复合乳液的制备及其对 涂层玻璃纤维网格布机械性能的影响

何晓娜, 彭志勤, 于金超, 胡国樑

(浙江理工大学材料与纺织学院, 杭州 310018)

**摘要:** 通过种子乳液聚合的方法,采用纳米氢氧化铝(ATH)无机改性剂,制备 ATH/聚丙烯酸酯复合乳液(PA)作为玻璃纤维网格布的涂层。通过粒径分析、透射电镜(TEM)、热重分析(TG)和极限氧指数值(LOI)对复合乳液的结构和性能进行了表征。通过扫描电镜和电子织物强力仪对复合乳液涂层后玻纤布的表面形态和力学性能进行观察和测试。结果表明:纳米 ATH 粉体可以有效参与乳液聚合反应;当 ATH 含量为 3%时,复合乳液的固含量高,粒径分布均匀且较窄,成膜性、热稳定性均较高;该复合乳液可以在玻纤网格布上形成均匀致密的薄膜,涂层后玻纤网格布的断裂强度和 LOI 值均有所增大。

**关键词:** 聚丙烯酸酯乳液; 纳米氢氧化铝; 种子乳液聚合; 涂层; 玻璃纤维网格布

**中图分类号:** TS195.597      **文献标识码:** A

## 0 引言

聚丙烯酸酯乳液(PA)是一种具有优良耐候性,耐水性和耐碱性的环保型水溶胶粘剂,广泛应用于皮革、造纸、纺织品等领域<sup>[1-2]</sup>。但是传统的聚丙烯酸酯乳液本身也存在一些缺陷,如固含量低、耐水性差<sup>[3-4]</sup>等缺点限制了其应用。基于以上原因,需对其进行一定的改性。

近年来,由于纳米复合材料综合了纳米材料和聚合物本身的优良性质,引起了人们的广泛研究<sup>[5-6]</sup>。Chen Y C<sup>[7]</sup>、You B<sup>[8]</sup>和 Dai PB<sup>[9]</sup>采用二氧化硅对聚丙烯酸酯乳液进行改性,提高了乳液本身的热稳定性和耐候性。Sabzi M 等<sup>[2]</sup>采用 TiO<sub>2</sub> 改善了聚氨酯和聚丙烯酸酯涂层的机械性能和光敏性。Pinto U A 等<sup>[10]</sup>研究发现热塑性聚氨酯的阻燃性可以通过 ATH 进行改善。提高聚合物本身的阻燃性也是目前的研究热点之一,ATH 因其优良的特性备受关注。

ATH 是一种绿色环保型无机阻燃剂,可以通过复合的方式提高聚合物的阻燃性、机械性能和热稳定性<sup>[11-12]</sup>。Cardenas M A<sup>[13]</sup>将 ATH 与乙烯醋酸乙烯酯进行复合,聚合物本身的拉伸和阻燃性均得到一定程度的提高。Roman-Lorza S 等<sup>[14]</sup>研究了 ATH 对改性沥青的影响,同样发现改性沥青的阻燃性能有明显改进。虽然 ATH 在塑料、橡胶和纺织品上的研究较多<sup>[15-16]</sup>,但是关于 ATH/PA 的研究都鲜有报道。

本文采用 ATH 粉体作为无机阻燃改性剂,通过种子乳液聚合的方法来制备 ATH/聚丙烯酸酯复合乳液。采用粒径分析、TEM 和 TG 分析对复合乳液进行表征,同时研究复合乳液涂层对玻纤布力学性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

原料:丙烯酸丁酯(BA,分析纯),甲基丙烯酸甲酯(MMA,分析纯),乙酸乙烯酯(VAC,分析纯),丙烯酸(AA,分析纯)均由天津市科密欧化学试剂研发中心提供。

引发剂和缓冲剂:过硫酸铵(APS,化学纯)和磷酸氢二钠( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,化学纯)由广东汕头市西陇化工厂供应。

改性粉体:ATH粉体(200)目由上海化学试剂工厂提供。

## 1.2 样品制备

### 1.2.1 ATH/聚丙烯酸酯复合乳液的制备

将乳化剂OP-10,十二烷基硫酸钠(SDS)通过高速搅拌形成胶束。按比例称取一定量的MMA、BA、VAC、AA单体加入乳化剂体系后进行混合,在机械搅拌的作用下进行预乳化,制备核、壳预乳化液。将核预乳化液、交联剂NMA和不同比例分散好的ATH粉体溶液加入四口烧瓶中,同时将水浴锅温度升至 $78^\circ\text{C}$ ,通过高速搅拌使粉体与核预乳化液混合均匀,并加入引发剂 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和缓冲剂 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ (3 mL/h),高速机械搅拌1.5 h后形成核层乳液。补加乳化剂十二烷基硫酸钠(SDS)、乙氧基化烷基醚硫酸铵(CO-436)和水并通过恒压漏斗匀速滴加壳预乳化液(2.5 mL/5 min)。2 h后,壳预乳化液滴加完毕同时将水浴锅温度升至 $80^\circ\text{C}$ ,补加引发剂后保温0.5 h。反应完毕后, $74^\circ\text{C}$ 以下出料,冷却至室温。

### 1.2.2 复合乳液涂层玻纤布的制备

将玻纤网格布裁剪为 $30\text{ cm}\times 3\text{ cm}$ 的样品若干,分别平铺在干净的玻璃板上,用油漆刷蘸取乳液,均匀涂覆于网格布表面后将玻璃板与网格布一起置于真空干燥箱内, $95^\circ\text{C}$ 下干燥10 min后,将网格布从玻璃板上剥离即可。

## 1.3 测试与表征

### 1.3.1 固含量测试

用移液管量取一定量的乳液,置于直径为4 cm,质量为 $M_0$ 的培养皿中,盖上盖子,称重( $M_1$ )。然后将其置于鼓风烘箱中,在 $105^\circ\text{C}$ 下干燥至恒重( $M_2$ ),即可计算得固含量 $w$ 。计算公式如下<sup>[17]</sup>:

$$w = \frac{M_2 - M_0}{M_1 - M_0} \times 100\% \quad (1)$$

### 1.3.2 稳定性测试

a) 储存稳定性:将5 mL的乳液置于10 mL的量筒中,静置72 h,观察有无分层或沉淀现象。

b) 钙离子稳定性:在20 mL的量筒中加入16 mL的聚合物试样,再加入4 mL 0.5%的 $\text{CaCl}_2$ 溶液,摇匀,静置48 h。若不出现凝胶且无分层现象,则钙离子稳定性合格;若有分层现象,量取下层清液高度,清液高度越大,则被测乳液的钙离子稳定性越差。

### 1.3.3 黏度测试

在 $25^\circ\text{C}$ 的温度下,将待测试样倒入黏度计的圆形试样筒中,选用1号转子(6 r/min),使液面与台面相平,待仪表指针稳定后,开始读数。

### 1.3.4 pH值测试

采用E-201-C-9型pH复合电极测定乳液pH值。

### 1.3.5 粒径测试

将乳液稀释到符合测试条件的黏度范围,用LB-550V型激光粒度仪(HORIBA, Kyoto, Japan)测定乳液的粒径分布。

### 1.3.6 TEM测试

选取合适比例的ATH/聚丙烯酸酯复合乳液,采用日本电子(JEOL)公司的透射电子显微镜(JEM-2100)进行透射分析。

### 1.3.7 SEM测试

将涂层后未经碱处理和经碱处理后的玻纤网格布分别裁剪足够小的样品,用日本JEOL公司的SM-5610LV型扫描电子显微镜对样品进行表面形貌测试。

### 1.3.8 TG测试

乳液成膜后切取1~2 mg试样,采用德国Netzsch公司TG209热重仪测试其热性能。

测试条件:温度 $50\sim 700^\circ\text{C}$ ;气氛 $\text{N}_2$ ;体积流量20 mL/min;升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

### 1.3.9 力学性能测试

将玻纤网格布裁成 30 cm × 3 cm 形状的试样,用电子织物强力仪测定拉伸断裂强度(夹持距离为 20 cm),拉伸速度为 100 mm/min,测得的强度计为  $P_1$ 。

将涂层后的玻纤网格布置于 80℃ 浓度为 5% NaOH 的碱液中浸泡 6 h,取出用清水洗净晾干,测其拉伸强度计为  $P_2$ 。耐碱强度保留率(W)的计算公式:

$$W = \frac{P_2}{P_1} \times 100\% \quad (2)$$

### 1.3.10 涂层玻纤网格布的极限氧指数(LOI)值测定

将复合乳液均匀涂覆在不燃的玻纤网格布上,采用 LCK-09 自动氧指数测定仪测定不同含量纳米阻燃粉体复合乳液涂层布的极限氧指数(LOI)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 固含量、粒度分布和透射电镜分析

#### 2.1.1 固含量分析

如表 1 所示,当 ATH 粉体含量从 0 增加到 3‰ 时,乳液的固含量从 31.9% 增加到 41.8%;然而当 ATH 粉体含量增加到 5‰ 时,乳液的固含量却下降到 30.4%。随着 ATH 粉体含量增加,乳液黏度从 8.90 mPa · s 持续增加到 22.7 mPa · s。这说明 ATH 粉体在低浓度(≤3‰) 时能与乳胶粒充分结合,但是过高的 ATH 粉体添加量可能会导致粉体二次团聚,进而影响乳液聚合的充分进行。由表 1 可以看出,当 ATH 粉体含量是 3‰ 时,复合乳液具有相对最高的固含量且黏度较低,符合优质乳液高固含量,低黏度的要求。

#### 2.1.2 复合乳液粒径分析

图 1 是不同 ATH 含量复合乳液的粒径分布。由图 1 可知,随着 ATH 粉体含量从 1‰ 增加到 3‰,乳液粒径由 350.60 nm 下降到 205.20 nm,而当 ATH 粉体含量继续增加时,复合乳液粒径急剧增加到 409.00 nm。这是因为当 ATH 粉体含量小于 3‰ 时,所有的 ATH 粉体可与 -COOH 基团聚合成核乳胶粒,故乳液粒径较窄。但是,当 ATH 粉体含量大于 3‰ 时,由于核乳胶粒表面的 -COOH 基团是有限的,部分 ATH 粉体不能够参与聚合而呈现游离状态,这就造成了乳液的平均粒径开始增大,乳液的性质也随之恶化。

### 2.2 TEM 分析

图 2 是 ATH 粉体含量为 3‰ 时复合乳液的 TEM 照片。如图 2 所示,ATH/聚丙烯酸酯复合乳液中可以看到明显的界面。这是由于在制备复合乳液过程中,ATH 粉体的引入很大程度上改变了核的成分和结构,因为折射系数的不同而出现如图 2 所示明显的界面分界线。这在一定程度上表明 ATH 复合乳液具有了核壳结构。在粒径分析中,ATH 含量为 3‰ 时复合乳液粒径的边界粒径是 66.6 nm。根据图 2 所示,复合乳液的粒径大约在 60 nm 左右,这与粒径分析中的数据相吻合。

表 1 不同 ATH 粉体用量的复合乳液性能

纳米 ATH 用量/‰	乳液外观	钙离子稳定性	储存稳定性	固含量/%	黏度/(mPa · s)	pH 值
0	均匀	稳定	稳定	31.90	8.90	2
1	均匀	稳定	稳定	33.30	11.20	4
2	均匀	稳定	稳定	36.47	13.60	9
3	均匀	稳定	稳定	41.80	16.80	8
4	少量颗粒	稳定	沉淀	36.17	20.20	5
5	少量颗粒	稳定	沉淀	30.40	22.70	0

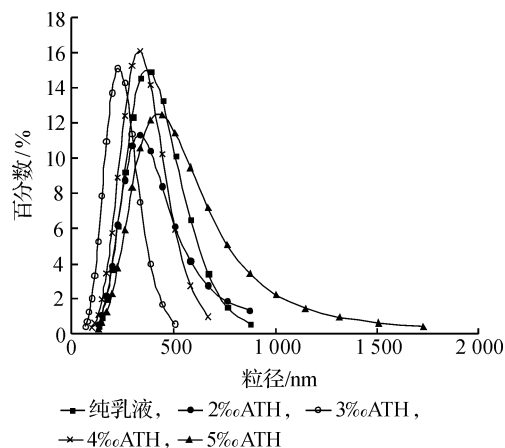


图 1 ATH/聚丙烯酸酯复合乳液的粒径分布



图 2 复合乳液透射电镜图片(ATH 粉体含量 3‰)

### 2.3 SEM分析

图3为涂层玻纤布的SEM照片。

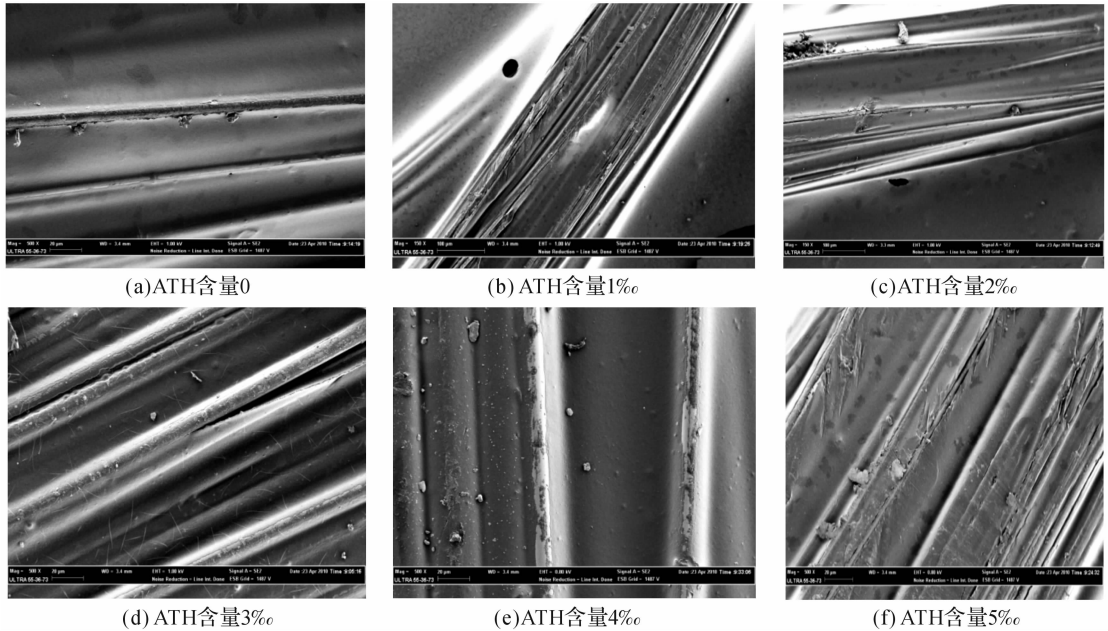
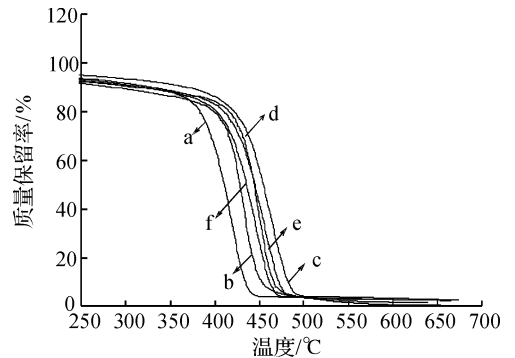


图3 涂层玻纤网格布的SEM照片

从图3(a)可以看出,纯乳液涂层表面光洁致密,无明显缺陷。如图3(b)、(c)所示,当ATH粉体添加量小于3%时,乳液可以均匀覆盖在玻璃纤维网格布表面,涂层较致密光洁但其表面出现少量的微孔。这可能是由于粉体不能与乳胶粒进行充分反应,致使乳胶粒偏大所致。而图3(e)、(f)中,涂层表面出现一些明显的颗粒而比较粗糙。这是由于粉体的添加量较大时,乳液中团聚的颗粒聚集在涂层的表面所致。当粉体的添加量达到5%时,颗粒明显变大,涂层存在严重缺陷。

### 2.4 TG分析

如图4所示,当聚丙烯酸酯乳液中ATH粉体的添加量由0增加到3%时,复合乳液乳胶膜的热重曲线明显向右偏移,即热稳定性有所改善。从表3中亦可以看到,随着ATH粉体添加量的增加,乳液的起始分解温度先增大后减小。当ATH粉体的添加量从0增至3%时,复合乳液的起始分解温度随之从377.27℃增至409.93℃,比纯乳液膜的相应温度增大了32.66℃。同时,复合乳液膜的分解最快温度和终止分解温度也随之分别升高了47.62℃和34.17℃。随着ATH粉体含量继续增加,复合乳液乳胶膜的各项分解温度开始下降,但仍然高于纯乳液膜的对应分解温度。



ATH含量分别为(a)0, (b)1%, (c)2%, (d)3%, (e)4%, (f)5%

图4 纳米ATH/聚丙烯酸酯复合乳液的热重曲线

表3 纳米ATH/聚丙烯酸酯复合乳液的热重数据

纳米ATH用量/%	起始分解温度/℃	质量残留率/%	分解最快温度/℃	质量残留率/%	终止分解温度/℃	质量残留率/%
0	377.27	82.78	426.23	21.28	639.06	0.06
1	383.78	83.18	442.29	20.63	662.12	1.44
2	403.97	83.42	456.04	24.19	665.53	2.31
3	409.93	83.93	473.85	19.98	673.23	2.46
4	398.66	83.30	464.03	20.02	598.98	2.91
5	393.56	82.45	453.45	20.69	588.81	2.76

由此可见,ATH粉体可以显著提高聚丙烯酸酯乳液的热稳定性,尤其在粉体添加量为3%时,复合乳液的热稳定性相对最好。

## 2.5 涂层布力学性能分析

如表 4 所示,当纳米 ATH 粉体含量较少时,复合乳液涂层的断裂强力呈增大趋势。这是由于纳米 ATH 粉体粒子的超细化,其晶体结构和表面电子结构发生变化,可以充分发挥纳米颗粒的小尺寸效应、表面效应。少量粉体可有效填充在乳胶粒中,纳米 ATH 粉体粒子能够均匀分散在聚合物基体中,与聚合物分子之间产生较强的相互作用,从而提高了乳液涂膜的內聚力,随着粉体添加量的增加,涂层玻纤网格布的拉伸断裂强力逐渐增大,故当 ATH 粉体含量是 3‰时,涂层后玻纤网格布的断裂强力提高了 17.8%。但是当粉体的添加量过大时,粉体二次团聚影响了乳液聚合过程的进行,涂层的致密性受到影响。当 ATH 含量高于 3‰时,涂层玻纤布的断裂强力有所下降。由于 ATH 会与碱溶液发生反应,碱处理后涂层玻纤网格布的耐碱强度保留率逐渐下降。由此可见,ATH 粉体并不能提高聚丙烯酸酯乳液涂层的耐碱性。

表 4 不同涂层玻纤网格布的断裂强力及其耐碱强度保留率

纳米 ATH 用量/‰	碱处理前 断裂强力/N	碱处理后 断裂强力/N	耐碱强度 保留率/%
0	430.15	244.50	56.84
1	453.56	245.51	54.13
2	477.75	254.49	53.27
3	509.63	239.83	47.06
4	462.29	205.90	44.54
5	408.98	177.00	43.28

## 2.6 涂层玻纤网格布的 LOI 值测定

由表 5 可以看出,当纳米 ATH 粉体的添加量小于 3‰时,复合乳液涂层的极限氧指数(LOI)随着 ATH 粉体添加量的增大而增加。这是由于 ATH 加热到 200℃以上产生分解,反应方程式为:



上述反应是强烈的吸热反应,释放出来的结晶水受热变成水蒸汽,ATH 中结晶水质量分数高达 34.5%。在 300~400℃之间,ATH 大部分被分解掉,而这一温度范围又恰是大多数聚合物的分解温度。当含 ATH 粉体的聚合物受热时,ATH 被分解,水被大量汽化而吸收热量,从而抑制了聚合物温度的升高,降低了分解率。其次所产生的水蒸汽稀释了大量可燃气体,使起火更加困难。但是当粉体的添加量过多时,粉体团聚现象比较严重,故涂层的 LOI 值又开始下降。由于乳液本身理化性质的影响,粉体的添加量受到限制,因此 ATH 粉体的添加量为 3‰时,ATH 复合乳液涂层的 LOI 达到相对最大值 24.8%。

表 5 ATH 复合乳液涂层的 LOI

ATH 粉体含量/‰	0	1	2	3	4	5
极限氧指数/%	21.7	22.3	23.5	24.8	24.2	23.9

## 3 结 论

- 当 ATH 含量为 3‰时,ATH/聚丙烯酸酯复合乳液的固含量相对最高,储存和钙离子稳定性均较好,乳液粒径分布均匀且较窄,乳液的热稳定性得到一定程度的提高;
- TEM 和粒径分析结果显示,ATH/聚丙烯酸酯复合乳液具有较明显的核壳结构;
- SEM 图片显示,当 ATH 粉体的含量不高于 3‰时,复合乳液可以在玻纤网格布表面形成均匀致密的薄膜,提高了玻纤网格布的断裂强力;
- 由于乳液本身理化性质的局限,纳米粉体的添加量受到限制,少量的 ATH 粉体可以在一定程度上提高聚丙烯酸酯复合乳液涂层布的 LOI 值。

## 参考文献:

- Chai S L, Jin M M, Tan H M. Comparative study between core-shell and interpenetrating network structure polyurethane/polyacrylate composite emulsions[J]. *European Polymer Journal*, 2008, 44(10): 3306-3313.
- Sabzi M, Mirabedini S M, Zohuriaan-Mehr J, et al. Surface medications of TiO<sub>2</sub> nano-particles with silane coupling agent and investigation of its effect on the properties of polyurethane composite coating[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2009, 65(2): 222-228.
- Liu S J, Shih C C. An experimental study of the water-assisted injection molding of PA-6 composites[J]. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2008, 27(9): 985-999.
- Cho J D, Ju H T, Hong J W. Photocuring kinetics of UV-initiated free-radical photopolymerizations with and without sili-

- ca nanoparticles[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2005, 43(3): 658-670.
- [5] Han Z D, Pan H T, Dong L M, et al. Effects of surface modification of nano-silica on combustion behaviors of LLDPE/ATH/silica composites[C]. 2008 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 2008; 597-599.
- [6] Ma H Z, Hu J, Zhang Z J. Polyacrylate/silica nanocomposite materials prepared by sol-gel process[J]. *European Polymer Journal*, 2007, 43(10): 4169-4177.
- [7] Chen Y C, Zhou S X, Yang H H, et al. Interaction and microstructure of polyurethane/silica hybrid films prepared by sol-gel process[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2006, 37(1): 39-47.
- [8] You B, Wen N G, Cao Y C, et al. Preparation and properties of poly[styrene-co-(butyl acrylate)-co-(acrylic acid)]/silica nanocomposite latex prepared using an acidic silica sol[J]. *Polymer International*, 2009, 58(5): 519-529.
- [9] Dai P B, Wang X L, Wang D Y, et al. Effect of modified intumescent flame retardant via surfactant/polyacrylate latex on properties of intumescent flame retardant ABS composites[J]. *Journal of Macromolecular Science Part B: Physics*, 2008, 47(6): 1087-1095.
- [10] Pinto U A, Visconte L L Y, Gallo J, et al. Flame retardancy in thermoplastic polyurethane elastomers(TPU) with mica and aluminum trihydrate[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2000, 69(3): 257-260.
- [11] Hornsby P R, Rothern R N. *Fire Retardancy of Polymers: New Applications of Mineral Fillers*[M]. Cambridge UK: The Royal Society of Chemistry, 2005: 19-41.
- [12] Hornsby P R. Fire retardant fillers for polymers[J]. *International Materials Reviews*, 2001, 46(4): 199-210.
- [13] Cardenas M A, Garcia-Lopez D, Gobernado-Mitre I, et al. Mechanical and fire retardant properties of EVA/clay/ATH nanocomposites: effect of particle size and surface treatment of ATH filler[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2008, 93(11): 2032-2037.
- [14] Roman-Lorza S, Rodriguez-Perez M A, Saez J A D, et al. Cellular structure of EVA/ATH halogen-free flame-retardant foams[J]. *Journal of Cellular Plastics*, 2010, 46(3): 259-279.
- [15] Pereira C M C, Novoa P, Marques A T. Dynamic mechanical thermal analysis of flame-retardant unsaturated polyester nanocomposites: the effect of aluminum hydroxide(ATH) and nanoclays[J]. *Advanced Materials Forum*, 2008, 587-588 (4): 232-236.
- [16] Wei P, Han Z D, Xu X N, et al. Synergistic flame retardant effect of SiO<sub>2</sub> in LLDPE/EVA/ATH blends[J]. *Journal of Fire Sciences*, 2006, 24(6): 487-498.
- [17] Xu X M, Li B J, Lu H M, et al. The interface structure of nano-SiO<sub>2</sub>/PA66 composites and its influence on material's mechanical and thermal properties[J]. *Applied Surface Science*, 2007, 254(5): 1456-1462.

## Preparation and Characterization of Al(OH)<sub>3</sub>/Polyacrylate Composite Emulsion and Its Application as Coating on Glass Fiber Grid

HE Xiao-na, PENG Zhi-qin, YU Jin-chao, HU Guo-liang

(School of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** Al(OH)<sub>3</sub>(ATH)/Polyacrylate composite emulsions are prepared by seed emulsion polymerization method, in which ATH nano-powder with different loadings is used as flame-retardant modifier. The prepared emulsions are used as coating for glass fiber grid. The structure and properties of the composite emulsions are characterized by particle size analysis, Transmission Electron Microscopy(TEM), thermogravimetry(TG) analysis and Limited Oxygen Index(LOI). The surface appearance and mechanical properties of the glass fiber grid coated with the composite emulsions are measured by Scanning Electron Microscopy and E-fabric strength tester. It is found that ATH nano-powder is effectively concluded in the emulsion copolymerization. The composite emulsion films show better flame retardance and higher thermal stability than those of pure polyacrylate film, especially in the case of 3wt% ATH loading. The ATH/polyacrylate composite emulsions can form smooth wall-like films on the surface of the glass fiber grid. The mechanical properties of the glass fiber grids are improved after being coated with the composite emulsions.

**Key words:** polyacrylate emulsion; ATH nano-powder; seed emulsion polymerization; emulsion film; glass fiber grid

(责任编辑: 张祖尧)