

# 醋丙蒙脱土复合阻燃涂料

刘军辉, 陈 夙, 仲晓林 (中冶集团建筑研究总院, 北京 100088)

**摘要:** 研究了丙烯酸甲酯(MA)、醋酸乙烯酯(VAC)在阳离子乳化剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)存在下的乳液共聚反应, 同时探讨了有机蒙脱土与共聚物的插层反应, 以及有机蒙脱土对涂膜的力学性能和阻燃性的影响, 研究表明: 蒙脱土复合阻燃涂料不但能增加涂膜的力学性能, 而且还能提高涂膜的阻燃性。

**关键词:** 蒙脱土; 醋丙乳液; 阻燃涂料

中图分类号: TQ 630.7 文献标识码: A 文章编号: 0253-4312(2008)06-0046-03

## Study on Methyl Acrylate Vinyl Acetate/ Montmorillonite Hybrid Flame Retardant coatings

Liu Junhui, Chen Su, Zhong Xiaolin

(Central Research Institute of Building and Construction MCC, Beijing 100088, China)

**Abstract** The emulsion copolymerization of methyl acrylate and vinyl acetate in water at the presence of hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB) as cationic emulsifier is investigated. The effect of reaction conditions of copolymer and organic montmorillonite on stability of emulsion and mechanical properties and flame retardancy of coatings film are also studied. The results show that montmorillonite provides powerful reinforcement on the mechanical properties of coatings film, the flame retardancy of coatings film also increased.

**Key Words** montmorillonite, methyl acrylate and vinyl acetate emulsion, fireproofing coatings

## 0 引言

丙烯酸甲酯-醋酸乙烯酯共聚物乳液涂料又称醋丙乳液涂料, 是一种用醋酸乙烯酯改性的丙烯酸系共聚乳液涂料, 由于在共聚物中引入醋酸乙烯酯链段, 提高了涂膜的柔顺性、碱性和耐污性。这种涂料可供水泥、砂浆、木材、混凝土底材的涂装, 在乳液涂料中占有很大的比例, 是一种具有发展前途的乳液涂料<sup>[1]</sup>。

但其也存在耐寒、耐水、耐热性较差的缺陷, 限制了使用范围。将丙烯酸甲酯-醋酸乙烯酯共聚物插层到改性的蒙脱土片层间, 不但能提高其力学性能, 同时由于蒙脱土特殊的二维片层结构赋予复合材料较好的热力学稳定性<sup>[2-3]</sup>。本研究的目的是将丙烯酸甲酯-醋酸乙烯酯共聚物乳液涂料和有机改性蒙脱土复合, 制备一种新型、环保、阻燃效率高的阻燃涂料。

## 1 实验部分

### 1.1 原材料和试剂

丙烯酸甲酯: 化学纯, 天津市博迪化工有限公司; 醋酸乙烯酯: 化学纯, 上海三浦化工有限公司;  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ : 分析纯, 上海亨达精细化学品有限公司; 十六烷基三甲基溴化铵: 分析

纯, 上海埃彼化学试剂公司; 钠基蒙脱土: 浙江丰虹粘土有限公司, 300目离子交换容量(60~70) mmol/100 g

### 1.2 有机蒙脱土的制备

称取蒙脱土若干克在强烈搅拌下分散于水中形成 5% 的蒙脱土悬浮体, 将十六烷基三甲基溴化铵在室温下溶于水中, 然后将此溶液在 80℃ 下加入蒙脱土水悬浮体中, 强烈搅拌 2 h 静置过夜, 除去上层溶液, 抽滤, 用大量去离子水洗至无  $\text{Br}^-$  (0.01 mol/L  $\text{AgNO}_3$  溶液检验), 用真空烘箱烘干, 然后碾碎, 用 300 目筛子过筛, 得到改性蒙脱土。

### 1.3 醋丙乳液蒙脱土复合涂膜的制备

将丙烯酸甲酯(MA)、醋酸乙烯酯(VAC)和蒸馏水以及十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)加入连接有搅拌器、温度计、冷凝管和氮气的四口烧瓶中, 室温下搅拌乳化 1 h 然后升温至 65℃, 加入改性好的蒙脱土, 充分搅拌均匀。慢慢滴加引发剂  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  的水溶液, 反应 1.5 h 制备得到醋丙蒙脱土乳液。将乳液倾倒在 100 mm × 100 mm × 5 mm 的铝薄模具中, 自然晾干成膜。

### 1.4 性能测试

力学性能: 使用 AL-700M 力学性能测试仪(台湾高铁科技股份有限公司)按 HG4-875-84 标准测试浇铸材料的拉伸性能, 试样为标准裁样, 拉伸速度 800 mm/min。

SEM: 样品喷金后, 在 JEOL 公司的 JSM-840 型扫描电子

显微镜观察材料的表面形貌。

涂膜的其他性能在海洋化工研究院测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 乳化剂对乳液和涂膜的影响

乳化剂是乳液聚合体系的重要组成部分,虽然它不参与反应,但是在乳液聚合过程中起着降低表面张力、乳化、分散和增溶作用,因此选择适当的乳化剂是实验成败的关键,本试验选用阳离子型乳化剂<sup>[4]</sup>。表 1 为乳化剂含量对乳液和涂膜性能的影响。

表 1 乳化剂含量对乳液和涂膜的影响  
Table 1 Influence of emulsifier content on emulsion and film

$m(\text{CTAB}) /$ g	$m(\text{VAC}) /$ g	$m(\text{MA}) /$ g	$m(\text{H}_2\text{O}) /$ g	$m[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8] /$ g	室温 稳定性	60 °C 稳定性	断裂应 力 /MPa	断裂伸 长率 /%
0.5	25	25	50	0.15	破乳	破乳	5.89	936
1.0	25	25	50	0.15	稳定	稳定	5.87	1 020
1.5	25	25	50	0.15	稳定	稳定	4.82	1 104
2.0	25	25	50	0.15	稳定	稳定	4.35	1 242

### 2.2 单体比对涂膜的影响

通过改变单体的配比,可以很方便地调节乳液聚合物的成膜温度和软硬程度,由于在共聚物链中引入 20% ~ 30% 的

丙烯酸酯,从而提高了涂料的耐水、耐碱、耐光、耐老化等性能。因此选择适当的配比可以调节涂料的适用范围;单体配比的不同,对涂膜的力学性能也有较大影响,见表 2。

表 2 不同单体比对涂膜力学性能的影响  
Table 2 Influence of different monomer ratio on film property

$m(\text{CTAB}) /$ g	$m(\text{VAC}) /$ g	$m(\text{MA}) /$ g	$m(\text{H}_2\text{O}) /$ g	$m[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8] /$ g	断裂应力 /MPa	断裂伸长率 /%
1	50	0	50	0.15	10.29	108
1	37.5	12.5	50	0.15	4.98	224
1	25	25	50	0.15	5.99	936
1	12.5	37.5	50	0.15	2.68	1 456
1	0	50	50	0.15	1.45	1 392

从表 2 可以看出,随着 MA 用量的增加,涂膜的断裂强度逐渐降低,断裂伸长率增加。VAC 的均聚物硬而脆,受力呈刚性断裂。但是当丙烯酸甲酯(MA)和醋酸乙烯酯(VAC)配比为 1:1 时,断裂强度和断裂伸长率均较大,且涂膜强而韧。

### 2.3 不同改性蒙脱土含量对涂膜的影响

蒙脱土经过改性后,由亲水性变成亲油性。这样改性后的蒙脱土就相当于一种乳化剂,不但能改变乳液的黏度和流

变性,而且据报道蒙脱土还可以当作一种触变剂<sup>[4]</sup>。蒙脱土特有的二维层状结构,对涂膜能起到增强作用。不同蒙脱土含量对涂膜力学性能的影响如表 3 所示。

从表 3 可以看出,涂膜的断裂应力和断裂伸长率在蒙脱土含量为 0.75~1 g 时较好。试样 13 的乳液黏度较高,并且产生的凝胶较多,几乎快凝成块状,可能是由于蒙脱土用量过多,蒙脱土吸附乳粒,导致乳液分散性变差,稳定性降低。

表 3 不同蒙脱土含量对涂膜力学性能的影响  
Table 3 Influence of different montmorillonite contents on film property

$m(\text{CTAB}) /$ g	$m(\text{VAC}) /$ g	$m(\text{MA}) /$ g	$m(\text{H}_2\text{O}) /$ g	$m[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8] /$ g	$w(\text{改性蒙脱土}) /$ g	断裂应 力 /MPa	断裂伸 长率 /%
1.0	25	25	50	0.15	0.5	6.31	1 011
1.0	25	25	50	0.15	0.75	6.37	1 124
1.0	25	25	50	0.15	1.0	6.84	1 302
1.0	25	25	50	0.15	1.5	5.99	1 238

## 2.4 涂膜的主要性能

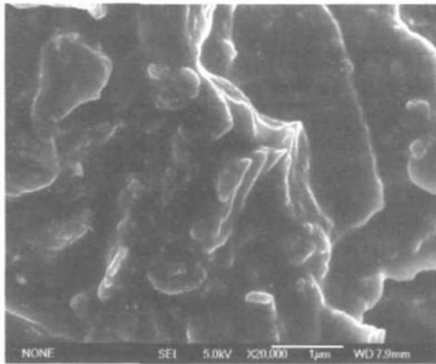
涂膜的主要性能列于表 4。

表 4 醋丙/蒙脱土(2%)<sup>(1)</sup>复合阻燃涂料的主要性能

Table 4 The properties of methyl acrylate and vinyl acetate/ montmorillonite(2%) composites flame retardant coating

检验项目	技术指标
容器状态	无结块, 稳定
涂膜颜色及外观	乳白色, 不透明
黏度 / (mPa·s)	125
固含量 / %	28
干燥时间 / h	
表干	2
实干	11
附着力 / 级	2
耐水性 / h	24
耐冲击性 / cm	35
耐燃时间 / min	34
火焰传播比值	22
阻燃性炭化体积 / cm <sup>3</sup>	2
失质量 / g	22

注: (1)以 VAC 和 MA 总质量计。



纯醋丙共聚物

## 2.5 醋丙/蒙脱土复合阻燃涂料与饰面型阻燃清漆国标指标的比较(表 5)

表 5 醋丙/蒙脱土(2%)复合阻燃涂料与饰面型阻燃清漆国标指标的比较

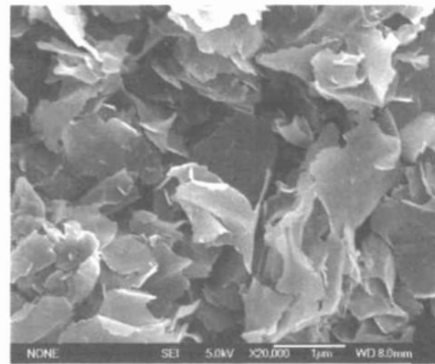
Table 5 Testing results of methyl acrylate and vinyl acetate/ montmorillonite(2%) composites flame retardant coating according to GB standards

项目	饰面型阻燃涂料国标 (GB12441) 指标	醋丙/蒙脱土复合阻燃涂料
耐燃时间 / min	≥ 30	34
火焰传播比值	0~ 25	22
阻燃性炭化体积 / cm <sup>3</sup>	≤ 5	2
失质量 / g	≤ 25	22

从表 4 表 5 中可以看出醋丙/蒙脱土复合阻燃涂料基本达到了国家标准。耐燃时间和火焰传播值均高于国家标准,但是在涂膜中没有考虑填料对涂膜性能的影响,因此对阻燃性炭化体积和失质量的测试有一定的偏差。

## 2.6 纯醋丙和醋丙/蒙脱土复合涂料燃烧后碳层的 SEM

图 1 为纯醋丙和醋丙/蒙脱土涂层燃烧后的碳层 SEM 图。



醋丙/蒙脱土复合涂料

图 1 纯醋丙和醋丙/蒙脱土(2%)复合阻燃涂料燃烧后碳层的 SEM 图

Fig 1 SEM photographs of char of acrylate and vinyl acetate/ montmorillonite(2%) composites flame retardant coating

由于蒙脱土特殊的片层结构能对层间聚合物分子起阻隔作用,提高其耐热性<sup>[5]</sup>;而且能够促使材料燃烧后,在表面形成一层致密的炭层。从燃烧残余物形貌分析可知,纯醋丙燃烧后只有少量的炭渣残余物;而醋丙/蒙脱土涂层燃烧后能形成大量的、致密的炭层。这些高性能、致密的炭层不仅能够阻隔燃烧热向未燃烧的部分的传递,降低聚合物的分解速度,而且还能有效地抑制分解产物向火焰区的扩散,起到良好的隔热、隔质作用,从而提高涂层的阻燃性能。

## 3 结 语

利用乳液插层聚合合法合成的醋丙/蒙脱土复合阻燃涂料,涂膜机械性能较好,而且对涂膜外观、黏度等不会造成影响。通过与国家阻燃清漆标准的比较,该涂料能达到阻燃清漆的国家标准。因此通过蒙脱土制备醋丙/蒙脱土复合阻燃涂料,

是一种很有前途的阻燃改性方法。

## 参考文献

- [1] 曹同玉,刘庆善,胡金生. 聚合物乳液合成原理性能及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997: 536
- [2] RU IZE, H IIZK J, FRAT J. Physical and chemical clay[J]. Clay Miner 1976(24): 25.
- [3] GR M R. The chemistry of clay-organic reaction[J]. Clay Minerology, 1979(7): 33
- [4] CALBOL J. Rheology Handbook[M]. Hightstown, NJ: Chemicals Highstown Publication N. J, 1980: 113
- [5] LAONELL. Flame retardant paints[J]. Fire and materials 1984 (1): 17-19

收稿日期 2008-04-22(修改稿)