

偶联剂对木薯淀粉补强天然胶乳硫化胶膜性能的影响

桂红星¹, 范玉晶^{1,2}, 陈 晰^{1,2}, 陈 涛^{1,2}, 黄茂芳¹

(1. 中国热带农业科学院 农产品加工研究所, 广东 湛江 524001; 2. 海南大学 材料与化工学院, 海南 海口 570228)

摘要:采用偶联剂改性木薯淀粉补强天然胶乳, 研究偶联剂种类和用量对木薯淀粉/天然胶乳硫化胶膜物理性能和动态力学性能的影响, 并对其微观结构进行观察。结果表明, 加入偶联剂 Si69 的硫化胶膜的物理性能较好, 当偶联剂 Si69 用量为 0.6 份时, 硫化胶膜的综合物理性能达到最佳。动态力学性能分析表明, 淀粉经偶联剂改性后, 硫化胶膜的损耗因子减小, 玻璃化温度向低温方向移动, 低温使用性能提高。扫描电子显微镜分析显示, 偶联剂的加入可以改善淀粉在天然胶乳中的分散效果, 提高淀粉与橡胶的界面结合作用。

关键词:木薯淀粉; 天然胶乳; 硫化胶膜; 物理性能; 动态力学性能

中图分类号:TQ330.38⁺3; TQ331.2 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2012)11-0665-04

天然胶乳补强最早采用对生胶有良好补强效果的炭黑, 但由于加工工艺的不同, 炭黑不但对天然胶乳没有补强效果, 反而使胶膜的强度降低; 少量的微细二氧化硅虽然对天然胶乳起到一定的补强作用, 但还远远达不到实际应用的要求^[1]。合成树脂对天然胶乳有较好的补强效果, 补强后天然胶乳硫化胶膜的硬度较大, 定伸应力、拉伸强度、撕裂强度和抗溶剂性能等都获得改善, 但在树脂补强胶乳制备过程中, 胶乳体系的粘度明显增大, 甚至破坏了胶乳体系的稳定性, 从而影响了补强胶乳的工艺性能^[2]。合成胶乳对天然胶乳硫化胶膜的撕裂强度、抗穿刺强度有一定的改善效果, 但对拉伸强度的影响较小, 甚至会使之有所减小; 同时仍存在着制备过程中胶乳严重增稠的问题^[3]。因此, 天然胶乳的补强是长期困扰胶乳制品工业界的难题之一。

前期工作曾采用纳米晶纤维素补强天然胶乳并取得了理想的效果, 但因纳米晶纤维素成本较高, 限制了其应用。本工作采用偶联剂改性木薯淀粉补强天然胶乳, 研究偶联剂种类和用量对淀粉/天然胶乳硫化胶膜物理性能和动态力学性能

的影响, 并对其微观结构进行观察。

1 实验

1.1 主要原材料

浓缩天然胶乳, 固形物质量分数为 0.616 9, 中国热带农业科学院试验场制胶厂提供; 木薯淀粉, 海南奔鹿淀粉贸易有限公司提供; 偶联剂 KH-551, KH-570, KH-792, KH-131 和 Si69, 广州君叶偶联剂有限公司提供。

1.2 试验配方

天然胶乳 100(以干胶计), 木薯淀粉 4, 氧化锌 0.4, 酪素 0.2, 平平加 O 0.1, 氢氧化钾 0.1, 硫黄 1, 促进剂 ZDC 0.8, 偶联剂 变品种、变量。

1.3 试样制备

1.3.1 淀粉糊的制备

称取一定量的木薯淀粉样品, 用水配成淀粉质量分数为 0.05 的悬浮液, 置于 85 °C 的恒温水浴中加热搅拌, 搅拌 15 min 左右, 体系变得透明, 继续搅拌 20 min 左右, 停止搅拌和加热, 冷却得到透明均一的淀粉糊^[4]。

1.3.2 淀粉/天然胶乳硫化胶膜的制备

称取采用孔径为 198 μm 钢筛过滤的浓缩天然胶乳, 在低速搅拌下, 依次加入淀粉糊、偶联剂

作者简介:桂红星(1969—), 男, 湖北黄梅人, 中国热带农业科学院研究员, 博士, 主要从事高分子复合材料、高分子新材料领域的研究。

(质量分数为 0.01)以及平平加 O、氢氧化钾、促进剂 ZDC、氧化锌、硫黄的分散体(相应质量分数分别为 0.20,0.20,0.50,0.40 和 0.50),加完后提高转速搅拌 30 min,静置 4 h 除去气泡,在玻璃板上流涎成膜,室温放置 2 d,待水分挥发后在 80℃的鼓风干燥箱中硫化 5 h 即得硫化胶膜。

1.4 测试分析

1.4.1 物理性能

拉伸性能采用美国英斯特朗公司的 3365 型万能材料试验机按照 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行测试;撕裂强度按照 GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》进行测试,试样为直角形。

1.4.2 动态力学性能

动态力学性能采用德国耐驰公司的 DMA242 型动态热力学分析仪(DMA)进行分析。测试条件:扫描温度范围 -120~+100℃,升

温速率 5℃·min⁻¹,扫描频率 5.0 Hz。采用拉伸模式测试硫化胶膜损耗因子(tanδ)与温度的关系曲线。

1.4.3 微观结构

截取硫化胶膜的拉伸断面,真空干燥和镀金后,采用日本日立公司的 JSM-T300 型扫描电子显微镜(SEM)观察试样断面的形貌。

2 结果与讨论

2.1 物理性能

偶联剂改性木薯淀粉对硫化胶膜物理性能的影响如表 1 所示。

从表 1 可以看出,加入偶联剂后硫化胶膜的物理性能都有明显的提高。加入偶联剂 Si69 后,硫化胶膜的综合性能最好,拉伸强度和撕裂强度显著增大;其次是偶联剂 KH-131 和 KH-551,偶联剂 KH-570 和 KH-792 的效果较差。这是由于偶联剂 Si69 是一种适用于橡胶硫化体系的高效

表 1 偶联剂改性木薯淀粉对硫化胶膜物理性能的影响

项 目	空白	偶联剂种类				
		KH-551	KH-570	KH-792	KH-131	Si69
500%定伸应力/MPa	1.49	2.07	1.60	1.69	1.61	1.76
700%定伸应力/MPa	2.77	4.39	3.95	4.58	4.55	5.14
拉伸强度/MPa	22.27	28.06	26.22	24.63	28.69	30.12
拉断伸长率/%	1 032	1 087	983	1 001	991	991
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	50	77	75	75	84	71

注:偶联剂用量为 0.8 份。

硅烷偶联剂^[5],最适用于含双键聚合物或其共混合物中采用含羟基填料的橡胶配方,能有效提高填料和橡胶的相容性。偶联剂 Si69 的分子结构中 共有 4 个硫原子,在硫化温度下同硫黄参与了多硫交联的反应过程,一起达到硫化平衡。偶联剂 KH-131 是一种长链的烷基烷氧基硅烷,具有较好的润滑性和相容性,官能团链节的生长有利于相邻有机基团的敛集作用及膜层增厚,增加膜层的化学稳定性,分子链中含有长链烷基,用在橡胶体系易与天然橡胶(NR)长的分子链形成物理缠结,从而改善填料与橡胶间的界面结合作用,最终使复合材料的物理性能得到提高。

偶联剂 Si69 用量对硫化胶膜物理性能的影响如表 2 所示。

从表 2 可以看出,随着偶联剂 Si69 用量的增大,硫化胶膜的定伸应力、拉伸强度和撕裂强度均呈先增大后减小趋势,拉断伸长率则呈先减小后增大趋势;当偶联剂 Si69 用量为 0.6 份时,硫化胶膜的综合物理性能最好。这是由于当偶联剂用量较小时,淀粉表面没有被完全包覆,相邻的淀粉

表 2 偶联剂 Si69 用量对硫化胶膜物理性能的影响

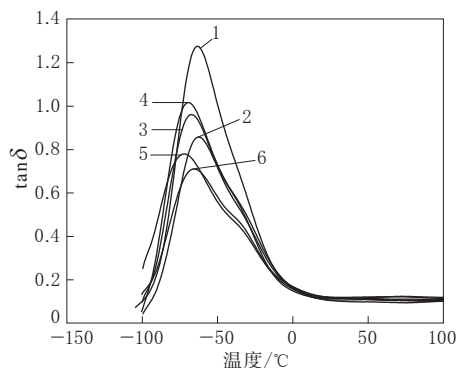
项 目	偶联剂 Si69 用量/份					
	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1
500%定伸应力/MPa	1.49	1.61	1.67	1.78	1.76	1.65
700%定伸应力/MPa	2.77	3.92	4.17	5.44	5.14	4.66
拉伸强度/MPa	22.27	27.63	28.84	30.83	30.12	28.93
拉断伸长率/%	1 032	1 024	1 020	951	991	1 018
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	50	63	80	76	71	65

注:偶联剂 Si69 质量分数为 0.01。

颗粒之间产生桥连效应^[6],部分淀粉粒子团聚,从而导致淀粉与 NR 及偶联剂之间的化学键大量减少,二者相容性较差,物理性能下降。当偶联剂用量过大时,偶联剂在填料表面会形成多分子层包覆,最靠近淀粉粒子的偶联剂分子与淀粉形成较强的化学键,其他偶联剂分子靠微弱的分子间范德华力聚集在淀粉周围,形成大量结构疏松的物理吸附层^[7],使得填料与橡胶基质的界面出现弱相;同时偶联剂用量过大,自身会发生凝聚现象^[8],造成部分填料表面未被偶联剂包覆,导致材料的物理性能下降。当偶联剂用量适中时,偶联剂会在淀粉表面形成比较均匀的单分子层,与橡胶之间就有了较强的单分子界面层,改善了二者相容性,在拉伸时偶联剂充分起到分子桥的作用,使填料粒子发挥补强基体的作用^[9]。

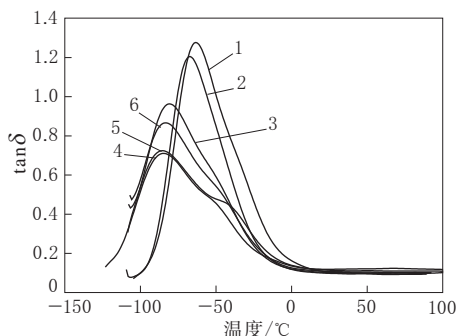
2.2 动态力学性能

偶联剂种类和偶联剂 Si69 用量对硫化胶膜 $\tan\delta$ -温度曲线的影响分别如图 1 和 2 所示。



偶联剂种类:1—空白;2—KH-551;3—KH-570;4—KH-792;
5—KH-131;6—Si69。偶联剂用量为 0.6 份。

图 1 偶联剂种类对硫化胶膜 $\tan\delta$ -温度曲线的影响



偶联剂 Si69 用量/份:1—0;2—0.2;3—0.4;
4—0.6;5—0.8;6—1.0。

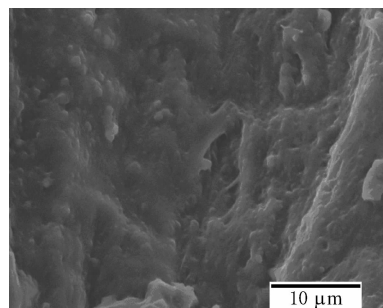
图 2 偶联剂 Si69 用量对硫化胶膜 $\tan\delta$ -温度曲线的影响

从图 1 和 2 可以看出,加入偶联剂的硫化胶膜的 $\tan\delta$ 峰值均有不同程度的减小,且随着偶联剂 Si69 用量的增大,硫化胶膜的 $\tan\delta$ 峰值呈现先减小后增大的趋势。这是由于采用偶联剂对木薯淀粉进行表面处理,提高了木薯淀粉和 NR 之间的界面作用,从而使橡胶分子的运动受到限制,硫化胶膜的 $\tan\delta$ 减小;但当偶联剂 Si69 用量过大,在木薯淀粉表面出现偶联剂双分子层或聚集态结构,反而会降低淀粉与基质的界面作用,使硫化胶膜的 $\tan\delta$ 增大。木薯淀粉经偶联剂处理后,硫化胶膜的玻璃化温度(T_g)向低温方向移动,这表明采用偶联剂处理的淀粉不仅对天然胶乳硫化胶膜起到明显的补强作用,而且提高了其低温使用性能,但具体原因还有待进一步深入研究。

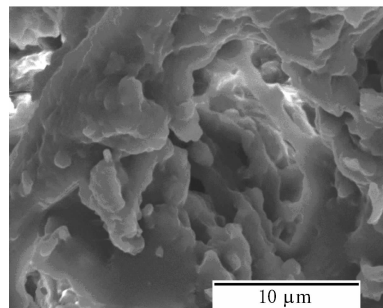
2.3 微观结构

未改性和偶联剂 Si69 改性木薯淀粉/天然胶乳硫化胶膜拉伸断面的 SEM 照片如图 3 所示。

从图 3 可以看出,与未改性木薯淀粉/天然胶乳硫化胶膜相比,偶联剂 Si69 改性木薯淀粉/天然胶乳硫化胶膜的拉伸断面明显比较粗糙,大多



(a)未添加偶联剂



(b)添加0.6份偶联剂Si69

放大倍数:(a)—3 000;(b)—5 000。

图 3 未改性和偶联剂 Si69 改性木薯淀粉/天然胶乳硫化胶膜拉伸断面的 SEM 照片

数的淀粉颗粒包埋在基体中,拉伸断裂时表面发生撕扯,界面凹凸起伏,呈现韧性断裂的形貌特征。这表明偶联剂的加入可以改善淀粉粒子在基体中的分散性,并且能促进粒子与橡胶基体间的结合,从而提高复合材料的物理性能,达到补强效果。

3 结论

(1)经偶联剂处理后的木薯淀粉对天然胶乳有明显的补强作用,硫化胶膜的物理性能得到显著提高。加入偶联剂 Si69 后硫化胶膜的综合物理性能较好,且用量为 0.6 份时最佳。

(2)动态力学性能分析表明,淀粉经偶联剂改性后,硫化胶膜的 $\tan\delta$ 减小, T_g 向低温方向移动,低温使用性能提高。

(3)SEM 分析显示,偶联剂的加入可以改善淀粉在天然胶乳中的分散效果,提高淀粉与橡胶的界面结合作用。

参考文献:

- [1] 袁子成. 胶乳制品工艺学[M]. 北京:农业出版社,1993.
- [2] 何映平,谭海生. 聚苯乙烯树脂乳液补强天然胶乳的制备及其性能研究[J]. 热带农业科学,1999(4):1-6.
- [3] 蔡汉海,王华笔,王见红. 改善天然胶乳手套抗撕裂性能的方法[J]. 热带农业工程,2001(2):7-11.
- [4] 张燕萍. 变性淀粉制造与应用[M]. 北京:化学工业出版社,2001.
- [5] 薛虎军,陈志宏,方昭芬,等. 新型胎面用橡胶的滚动阻力和湿滑性能[J]. 橡胶工业,1990,37(6):196-198.
- [6] 刘立柱,高琳,宋玉侠,等. 偶联剂用量对聚酰亚胺杂化薄膜结构与性能的影响[J]. 功能材料,2008,39(5):814-820.
- [7] Yoshida Y, Shirai K, Nakayama Y, et al. Improved Filler-Matrix Coupling in Resin Composites[J]. Journal of Dental Research, 2002, 81(4): 270-273.
- [8] Huang W J, Lee W F. Effect of Silane Coupling Agent on Swelling Behaviors and Mechanical Properties of Thermosensitive Hybrid Gels[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 111(4): 2025-2034.
- [9] Liu L Z, Liang B, Wang W, et al. Preparation of Polyimide/Inorganic Nanoparticle Hybrid Films by Sol-Gel Method[J]. Journal of Composite Materials, 2006, 40(23): 2175-2183.

收稿日期:2012-05-12

Effect of Coupling Agents on Properties of Cassava Starch Reinforced NR Latex

GUI Hong-xing¹, FAN Yu-jing^{1,2}, CHEN Xi^{1,2}, CHEN Tao^{1,2}, HUANG Mao-fang¹

(1. Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Zhanjiang 524001, China; 2. Hainan University, Haikou 570228, China)

Abstract: The cassava starch was modified by coupling agent, and the influence of type and addition level of coupling agent on the properties of cassava starch/NR latex vulcanized film were investigated. The results showed that, the physical properties of vulcanized film were the best when the coupling agent Si69 was used, and the optimum addition level of coupling agent Si69 was 0.6 phr. It was indicated by DMA that the $\tan\delta$ and glass transition temperature of the modified cassava starch filled vulcanized film were decreased, and the low temperature performance was improved. It was proved by SEM that, the dispersion of starch in NR latex and the bonding behavior between starch and rubber were improved when the coupling agent was used.

Key words: cassava starch; NR latex; vulcanized film; physical property; dynamical mechanical property

欢迎订阅 2013 年《橡胶工业》《轮胎工业》杂志