

# 马来酸酐酰化壳聚糖/天然橡胶复合材料的制备及其性能研究

李永振<sup>1,2</sup>, 吕明哲<sup>2</sup>, 李志锋<sup>2</sup>, 刘贵昂<sup>1</sup>

(1. 岭南师范学院, 广东 湛江 524048; 2. 中国热带农业科学院 农产品加工研究所/广东省天然橡胶加工重点实验室, 广东 湛江 524001)

**摘要:**采用胶乳共混法,分别以引发剂过氧化苯甲酰(BPO)、过二硫酸钾(KPS)、偶氮二异丁腈(AIBN)、硫黄体系(VS)为引发剂,制备马来酸酐酰化壳聚糖(MCS)/天然橡胶(NR)复合材料。试验结果表明:KPS和VS引发的MCS/NR复合材料凝胶较少;VS引发的MCS/NR复合材料的物理性能比过氧化物预硫化MCS/NR复合材料大幅提高;MCS/NR复合材料的亲水性、耐热性能和抗菌性能与NR相比明显提高,有望作为制备医用NR制品的材料。

**关键词:**天然胶乳;天然橡胶;马来酸酐酰化壳聚糖;复合材料;引发剂;亲水性;耐热性能;抗菌性能

**中图分类号:**TQ331.2;TQ332.5;TQ330.38<sup>+7</sup>

**文献标志码:**A

**文章编号:**1000-890X(2020)10-0758-05

**DOI:**10.12136/j.issn.1000-890X.2020.10.0758



OSID开放科学标识码  
(扫码与作者交流)

天然橡胶(NR)是一种综合性能优异的生物高分子材料,广泛应用于国防、军工和日常生活中。NR具有良好的弹性、强度、抗撕裂和耐疲劳等性能。作为最早被用作医用弹性体的高分子材料,NR由于不具有抗菌性能和生理活性,且亲水性和耐热性能较差等,限制了其广泛应用。壳聚糖及其衍生物具有无毒、生物相容性良好、生物可降解性与多种药理活性,已成功应用于生物医药、农业、食品、化妆品和环保等领域。因此,NR与壳聚糖的复合材料有望提升NR的抗菌性。

NR与壳聚糖的复合首先要解决的是相容性问题<sup>[1-3]</sup>。文献[4-8]报道两相的相容性是影响NR与壳聚糖复合材料性能的最大问题。NR属于非极性橡胶,壳聚糖属于极性物质且难溶于水和有机溶剂,因此两者简单的物理共混很难达到良好的相容性,通过化学键相互作用可将两者结合起来,有助于提升相容性。NR中的双键可与许多不饱和化合物反应,但研究较早、较多且有实际应用

意义的是NR与马来酸酐的反应。早在1939年,R.G.R.Bacon等<sup>[9]</sup>就发现以少量过氧化苯甲酰(BPO)为引发剂,将塑炼过的NR与马来酸酐置于苯或甲苯溶剂中,在100℃下反应数小时就可以得到白色或浅黄色硬树脂状物质。董智贤等<sup>[10-11]</sup>采用溶液法,以BPO为引发剂,用马来酸酐接枝NR。马来酸酐酰化壳聚糖(MCS)是一种水溶性壳聚糖衍生物,具有良好的吸水性。国内学者<sup>[12-14]</sup>对MCS的合成与应用作了大量研究。笔者等<sup>[15]</sup>对MCS的制备及其耐热性能进行研究,探索提高MCS的耐热性能的方法。

本工作采用水溶性MCS与天然胶乳在溶液中反应,通过MCS分子中的双键与NR的双键共聚反应制备MCS/NR复合材料,以期通过MCS优良的亲水性和抗菌性能提升NR的综合性能,为NR在医药制品中的应用奠定基础。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

高氨浓缩胶乳,总固形物质量分数约为0.6,海南天然橡胶产业集团股份有限公司产品;壳聚糖、马来酸酐、丙酮、BPO、过二硫酸钾(KPS)、偶氮二异丁腈(AIBN),分析纯,国药集团有限

**基金项目:**中国热带农业科学院中央级科研院所基本业务费项目(1630122017010,1630122020003)

**作者简介:**李永振(1981—),男,山东聊城人,中国热带农业科学院农产品加工研究所助理研究员,岭南师范学院特聘教授,博士,主要从事天然橡胶加工与改性的研究工作。

**E-mail:**lyz\_228@163.com

公司产品; 硫黄体系 (VS), 自制; 大肠杆菌 (EC) ATCC25922 和金黄色葡萄球菌 (SA) ATCC6538, 广东环凯微生物科技有限公司产品。

## 1.2 主要仪器与设备

PRC7174/ZNV 型红外光谱 (IR) 仪和 TGA7 型热重分析 (TG) 仪, 美国珀金埃尔默公司产品; Instron3365 型万能材料拉力机, 美国英斯特朗公司产品; SL200B3 型接触角测定仪, 美国科诺工业有限公司产品。

## 1.3 试样制备

### 1.3.1 VS

依次将软水、质量分数为 0.1 的氢氧化钾溶液、质量分数为 0.1 的扩散剂 NF 溶液、质量分数为 0.1 的酪素溶液 (酪素 10, 硼砂 1.5, 氨水 3.2, 软水 85.3) 和硫黄按 26/2/12/25/35 的质量比加入球磨罐中, 球磨机转速为  $600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ , 球磨时间为 24 h。

### 1.3.2 MCS

参考文献[15], 将 3 g 壳聚糖在机械搅拌下均匀分散在 300 mL 水中, 然后加入 1 g 碳酸钠, 0.5 h 后加入一定量的马来酸酐, 混合 6 h 后停止搅拌, 加入浓度为  $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的氢氧化钾, 调节 pH 值至 10, 高速离心分离未反应的壳聚糖和溶液。向溶液中加入盐酸, 调节 pH 值至大量絮状物沉淀析出, 离心分离, 用丙酮清洗沉淀物, 真空干燥, 静置过夜, 得到干燥的 MCS。

### 1.3.3 MCS/NR 复合材料

采用胶乳共混法制备 MCS/NR 复合材料。将 MCS 溶于氢氧化钠溶液中, 调节溶液 pH 值约为 10, 在搅拌和加热条件下, 将 MCS 溶液缓慢滴加到天然胶乳 (MCS 与 NR 干胶的质量比为 10/100) 中, 加入适量的平平加 O, 再加入不同的引发剂, 引发剂用量为 MCS 用量的 0.5%。不同引发剂的引发温度分别为: BPO  $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , KPS  $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , AIBN  $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , VS  $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。在引发温度下, 加热搅拌 0.5 h 后调温至  $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , 持续搅拌 2 h, 再冷却至室温, 静置 12 h, 过滤凝胶并将其倒入平行玻璃板中凝固、干燥, 制得 MCS/NR 复合材料 (胶膜)。

## 1.4 分析测试

### 1.4.1 IR 谱

MCS/NR 复合材料先经甲苯抽提, 再在水中浸泡, 除去未反应的 NR 和 MCS, 然后测试 IR 谱。采用表面全反射模式, 分辨率为  $4 \text{ cm}^{-1}$ , 扫描波数范围为  $400 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$ , 扫描次数为 6。

### 1.4.2 物理性能

MCS/NR 复合材料的邵尔 A 型硬度按照 GB/T 531.1—2008 进行测试; 拉伸性能按照 GB/T 528—2009 进行测试, 哑铃形试样的试验长度和宽度分别为 75 和 4 mm, 拉伸速率为  $500 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

### 1.4.3 亲水性

MCS/NR 复合材料的亲水性用接触角测定仪测试, 溶剂为水。

### 1.4.4 耐热性能

对 MCS/NR 复合材料的耐热性能用 TG 仪进行测试, 气氛为空气, 升温速率为  $15 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , 温度范围为  $50 \sim 600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

### 1.4.5 抗菌性能

MCS/NR 复合材料的抗菌性能按照 GB/T 31402—2015 进行测试。选取 EC 和 SA 作为试验用菌种, EC 菌液初始浓度为  $5.2 \times 10^5 \text{ cfu} \cdot \text{mL}^{-1}$ , SA 菌液初始浓度为  $10.0 \times 10^5 \text{ cfu} \cdot \text{mL}^{-1}$ , 试样为边长  $(50 \pm 2) \text{ mm}$  的正方形。试样接种菌液后, 用杀菌后的聚乙烯薄膜覆盖, 置于  $(37 \pm 1) \text{ }^{\circ}\text{C}$  培养皿中, 在相对湿度大于 90% 下培养 24 h。

## 2 结果与讨论

### 2.1 IR 分析

NR, MCS 和 MCS/NR 复合材料的 IR 谱见图 1。

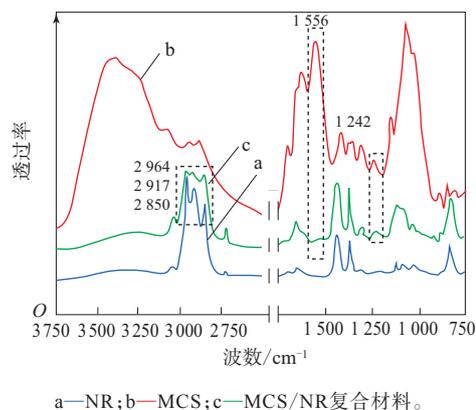


图 1 NR, MCS 和 MCS/NR 复合材料的 IR 谱

从图1可以看出,MCS/NR复合材料在波数 2 850, 2 917和2 964  $\text{cm}^{-1}$ 处有NR的特征吸收强峰,且峰形比纯NR的双尖吸收峰有所钝化,且在波数为1 556和1 242  $\text{cm}^{-1}$ 处有MCS的特征吸收峰。分析认为,MCS/NR复合材料的红外光谱中包含了NR和MCS的化学结构信息,同时特征吸收峰的峰形有变化或峰位有迁移,说明NR和MCS两者之间发生了共聚反应。

## 2.2 MCS与NR的共聚反应

MCS与NR的共聚反应主要是由自由基引发双键的聚合反应。天然胶乳是以蛋白包裹的橡胶颗粒在水中均匀分散的乳液体系,因此引发剂的选择应考虑引发效果及其对天然胶乳体系稳定性的影响。从MCS/NR复合材料的红外光谱可以估算接枝度,用其表征引发剂的引发效果。

不同引发剂引发的MCS/NR复合材料共聚反应参数见表1。

表1 不同引发剂引发的MCS/NR复合材料共聚反应参数

项目	BPO	AIBN	KPS	VS
接枝度 <sup>1)</sup> /%	51.00	48.91	29.25	36.33
凝胶质量/g	2.62	2.03	0.51	0.63

注:1)在红外光谱波数1 556  $\text{cm}^{-1}$ 处MCS/NR复合材料的吸收峰面积与MCS的吸收峰面积的比值。

从表1可以看出:非水溶性引发剂BPO和AIBN引发的MCS/NR复合材料的接枝度较大,引发效果较好,但是凝胶质量较大;引发剂KPS和VS引发的MCS/NR复合材料的接枝度较小,凝胶质量也较小。

## 2.3 物理性能

MCS/NR复合材料的物理性能见表2。

从表2可以看出:4种引发剂中,VS引发的MCS/NR复合材料的物理性能最优,优于叔丁基过氧化氢预硫化的MCS/NR复合材料(PVNR),说明在VS引发下MCS有效地提高了NR的物理性能;KPS引发的MCS/NR复合材料的物理性能其次,但其拉伸强度和拉断伸长率均低于PVNR;其他两种引发剂引发的MCS/NR复合材料的物理性能较差,可能是由于反应不均匀产生的凝胶所致。

## 2.4 亲水性

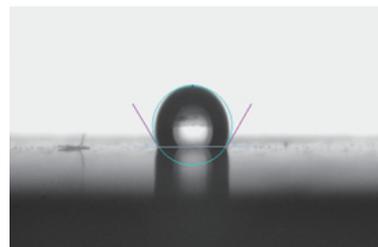
NR,MCS和MCS/NR复合材料的接触角见图2。

从图2可以看出:NR亲水性较差,接触角为

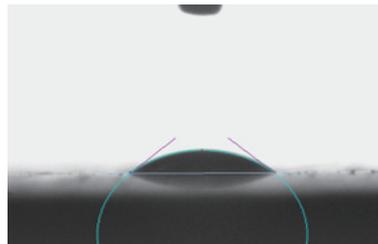
表2 MCS/NR复合材料的物理性能

项目	空白样	PVNR <sup>1)</sup>	引发剂			
			BPO	KPS	AIBN	VS
邵尔A型硬度/度	21	22	20	25	21	25
300%定伸应力/MPa	0.33	1.32	0.31	1.78	0.39	1.95
500%定伸应力/MPa	0.44	1.76	0.30	2.81	0.40	3.23
700%定伸应力/MPa	0.44	4.93	0.31	11.51	0.41	15.14
拉伸强度/MPa	0.58	25.87	0.42	20.40	0.43	34.87
拉断伸长率/%	1 066	862	796	789	822	802

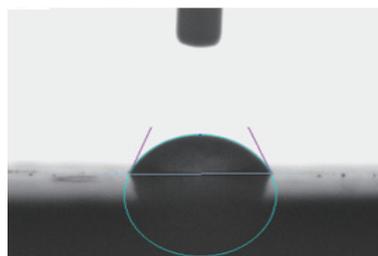
注:1)配方为天然胶乳(干胶) 100,叔丁基过氧化氢 0.5,四乙炔五胺 0.5,聚氧乙烯月桂醚 0.75;混合胶乳在60  $^{\circ}\text{C}$ 下反应6 h,总固形物质量分数控制在0.5左右,再在90  $^{\circ}\text{C}$ 下处理2 h。



(a) NR



(b) MCS



(c) MCS/NR复合材料

图2 NR,MCS和MCS/NR复合材料的接触角

120.63 $^{\circ}$ ;MCS表现出良好的亲水性,接触角仅为32.56 $^{\circ}$ ;MCS/NR复合材料的接触角为68.52 $^{\circ}$ ,介于MCS和NR之间,表现出了较好的亲水性(接触角 $<90^{\circ}$ )。

## 2.5 耐热性能

NR与MCS/NR复合材料的TG曲线见图3,TG参数见表3。

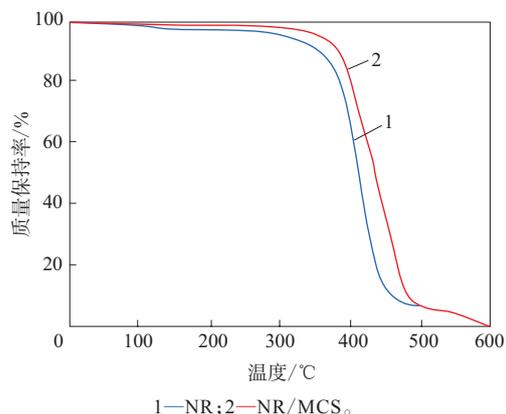


图3 NR与MCS/NR复合材料的TG曲线

表3 NR与MCS/NR复合材料的TG参数

参数/°C	NR	MCS/NR
$T_0$	385.2	410.5
$T_p$	410.8	450.1
$T_r$	436.3	478.6

从图3和表3可以看出,与NR相比,MCS/NR复合材料的初始降解温度( $T_0$ )提高了约25 °C,最大降解速率温度( $T_p$ )提高了约40 °C,最终降解温度( $T_r$ )提高了约42 °C。可以看出,MCS/NR复合材料的耐热性能比NR明显提高。

## 2.6 抗菌性能

采用贴膜法对MCS/NR复合材料的抗菌性能进行测试。NR和MCS/NR复合材料的抗菌性能见表4,抗菌试样表面形貌见图4。

从表4和图4可以看出,MCS/NR复合材料对EC和SA的抑菌率达到90%以上。与NR相比,MCS/NR复合材料的抗菌效果明显较好。

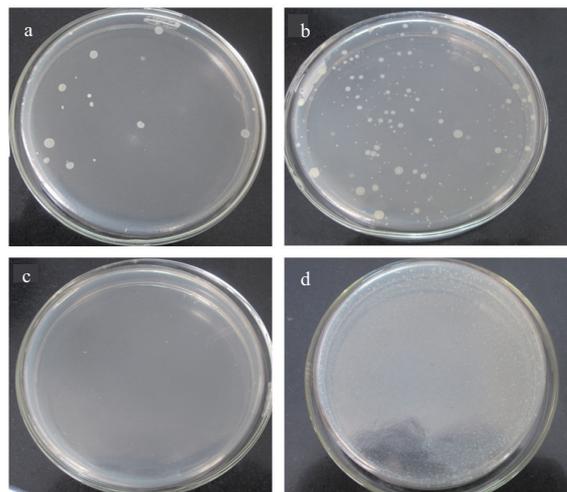
表4 NR和MCS/NR复合材料的抗菌性能

项 目	NR	MCS/NR
EC		
活菌数 $\times 10^{-5}/(\text{cfu} \cdot \text{mL}^{-1})$	2.4	0.2
抑菌率/%		91.67
SA		
活菌数 $\times 10^{-5}/(\text{cfu} \cdot \text{mL}^{-1})$	7.7	0.6
抑菌率/%		92.21

## 3 结论

(1) KPS和VS引发的NR/MCS复合材料凝胶较少。

(2) VS引发的MCS/NR复合材料的物理性能

图4 NR和MCS/NR复合材料抗菌试样表面形貌  
a—NR(EC菌液);b—NR(SA菌液);c—MCS/NR复合材料(EC菌液);  
d—MCS/NR复合材料(SA菌液)。

比PVNR大幅提高。

(3) 与NR相比,MCS/NR复合材料的亲水性、耐热性能和抗菌性能明显提高。

(4) MCS/NR复合材料比NR的综合性能显著改善,有望作为制备医用NR制品的材料。

## 参考文献:

- [1] 王庆煌,罗勇悦,伊智峰,等.天然橡胶/羧甲基壳聚糖抗菌复合膜的力学性能研究[J].功能材料,2010,41(s1):38-40.
- [2] 宗绪凯,汤琦,吴剑铭,等.反式聚异戊二烯接枝马来酸酐的制备及应用研究[J].橡胶工业,2019,66(7):525-528.
- [3] 郑涵斗.壳聚糖改性天然橡胶的性能研究[J].橡塑技术与装备,2016,42(14):67-68.
- [4] 吕明哲,方蕾,杨子明,等.壳聚糖在天然橡胶复合材料研究中的应用[J].化工新型材料,2015,43(6):241-243.
- [5] 侯莹.壳聚糖/天然胶乳复合抗菌材料的研究[D].太原:太原理工大学,2010.
- [6] 伊智峰,罗勇悦,丁丽,等.天然橡胶/羧甲基壳聚糖抗菌复合材料的制备与性能研究[J].广东化工,2009,36(10):5-6,19.
- [7] Rao V, Johns J. Thermal Behavior of Chitosan/Natural Rubber Latex Blends TG and DSC Analysis[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2008, 92(3): 801-806.
- [8] 张吉平,祁玉成,刘玉兰,等.壳聚糖衍生物化妆品保湿剂的制备[P].中国:CN 98110568.8,1998-11-14.
- [9] Bacon R G R, Farmer E H. The Interaction of Maleic Anhydride with Rubber[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1939, 12(2): 200-209.
- [10] 董智贤,贾德民,周彦豪,等.马来酸酐改性天然胶乳的制备及应用[J].合成橡胶工业,2005,28(3):200-204.
- [11] 董智贤,周彦豪,谭丽霞,等.马来酸酐溶液法接枝改性天然橡胶

- 的研究,弹性体,2004,14(5):1-5.
- [12] 王周玉,蒋珍菊,胡星琪,等.水溶性N-马来酰化壳聚糖的合成[J].应用化学,2002(10):1002-1004.
- [13] 孙新枝,杨声,张凯峰,等.马来酸酐酰化壳聚糖的合成[J].化学研究与应用,2005,17(2):243-244.
- [14] 应国清,杨好,李东华,等.N-马来酰化壳聚糖的合成和性能[J].化工进展,2007,26(3):405-408.
- [15] 李永振,贺继东,姬燕飞,等.马来酰壳聚糖/纳米SiO<sub>2</sub>纳米微球的制备及热性能[J].高分子材料科学与工程,2009,25(2):164-166.

收稿日期:2020-04-28

## Preparation and Properties of Maleoyl Chitosan/NR Composite

LI Yongzhen<sup>1,2</sup>, LYU Mingzhe<sup>2</sup>, LI Zhifeng<sup>2</sup>, LIU Guiang<sup>1</sup>

(1. Lingnan Normal University, Zhanjiang 524048, China; 2. Agricultural Products Processing Research Institute, CATAS/Key Laboratory of Natural Rubber Processing of Guangdong Province, Zhanjiang 524001, China)

**Abstract:** The maleoyl chitosan (MCS) /natural rubber (NR) composite was prepared through latex blending method with the initiators benzoyl peroxide (BPO), potassium peroxodisulfate (KPS), azobisisobutyronitrile (AIBN) and sulfur system (VS). The test results indicated that the MCS/NR composite materials initiated by KPS and VS had less gel; the physical properties of MCS/NR composite initiated by VS increased greatly than those of MCS/NR composite pre-vulcanized by the peroxide. The hydrophilicity, heat resistance and antibacterial property of MCS/NR composite were obviously improved compared with NR. It was expected to be used in fabricating NR products for medical care application.

**Key words:** natural latex; NR; maleoyl chitosan; composite; initiator; hydrophilily; heat resistance; antibacterial property

**顺丁橡胶行业弱势难改** 2020年以来,顺丁橡胶市场弱势下调,其中第1季度跌势十分明显,第2季度至今市场以低位调整为主。截至目前,国内顺丁橡胶BR9000收于8 000元·t<sup>-1</sup>,跌幅为25.9%,疫情导致的汽车需求低迷和原料丁二烯价格大幅下挫是造成顺丁橡胶弱势的主要原因。长期来看,这些压力仍将伴随未来顺丁橡胶行业。

近几年国内顺丁橡胶尤其是镍系顺丁橡胶供应已接近饱和,新增产能寥寥。稀土顺丁橡胶在耐磨性、抗湿滑性等方面均优于传统顺丁橡胶,可以生产高性能绿色轮胎。镍系顺丁橡胶已大众化,国内顺丁橡胶行业的发展重心已逐步向稀土顺丁橡胶转换。

进出口方面,2020年上半年国内顺丁橡胶进口量为3.09万t,同比减小4.3%。目前国内镍系顺丁橡胶同质化情况严重,部分高端产品仍需依赖进口,这些产品进口量约占总进口量的5%。

下游方面,顺丁橡胶主要用于汽车轮胎。经

过前期的高速发展,近几年汽车行业发展速度有所放缓。2020年全球疫情暴发使人们出行减少、物流受限,导致上半年汽车行业开工形势低迷,对顺丁橡胶的需求减少。近期随着全球市场逐步恢复,轮胎需求出现回暖迹象,但疫情对于汽车行业的影响仍将延续。

此外,由于天然橡胶与顺丁橡胶在轮胎生产中的可替换性,国内天然橡胶市场供应持续过剩,加之下游汽车行业需求低迷,天然橡胶一直打压顺丁橡胶市场走势。

综合而言,2020年以来顺丁橡胶市场走势疲软,而在全球疫情仍未得到有效控制的情况下,其需求将继续受到抑制,年内走势整体堪忧。长期来看,镍系顺丁橡胶供应十分充足,下游汽车行业发展速度放缓,国内顺丁橡胶厂家需更多地将目光转向性能更为优异的稀土顺丁橡胶,以提高自身竞争力。

(摘自《中国化工报》,2020-08-24)