

淀粉改性及其在胶料中的应用

方庆红

(沈阳化工大学, 辽宁 沈阳 110142)

摘要: 将淀粉进行表面醚化和酯化疏水改性, 研究改性淀粉在胶料中的应用。结果表明: 改性淀粉替代部分炭黑对胶料物理性能有一定影响, 采用酯醚淀粉替代部分炭黑的胶料物理性能明显优于采用轻质碳酸钙替代部分炭黑的胶料, 与白炭黑替代部分炭黑的胶料物理性能接近; 改性淀粉与偶联剂KH550和KH570配合的胶料物理性能较好; 轮胎胎面胶中用8~10份改性淀粉替代部分炭黑可以明显提高胶料的耐屈挠性能并降低生热。

关键词: 淀粉; 改性; 醚化; 酯化; 轻质碳酸钙; 白炭黑

淀粉是来自自然界的多糖类高分子材料, 大量存在于植物、动物, 甚至细菌中。淀粉具有可再生、产量大、来源广泛、密度与橡胶相近等特点, 在橡胶中具有补强作用, 并能降低胶料滚动阻力。本工作研究淀粉改性及其在胶料中的应用。

1 淀粉改性

1.1 淀粉分子结构

淀粉的分子结构见图1。

淀粉可进行表面醚化和酯化疏水改性, 2种改性方式的反应式见图2, St代表脂肪烃基团。

1.2 淀粉改性工艺

在搅拌器中加入一定量玉米淀粉与引发剂, 搅拌升温至90℃, 然后加入一定量的催化剂和羟基保护剂, 在一定温度下反应一段时间, 然后进行蒸馏, 蒸馏后将产物用丙酮反复洗涤, 抽滤后滤饼经80℃真空干燥, 用球磨机研磨。

在搅拌器中, 加入一定量经处理的淀粉及溶

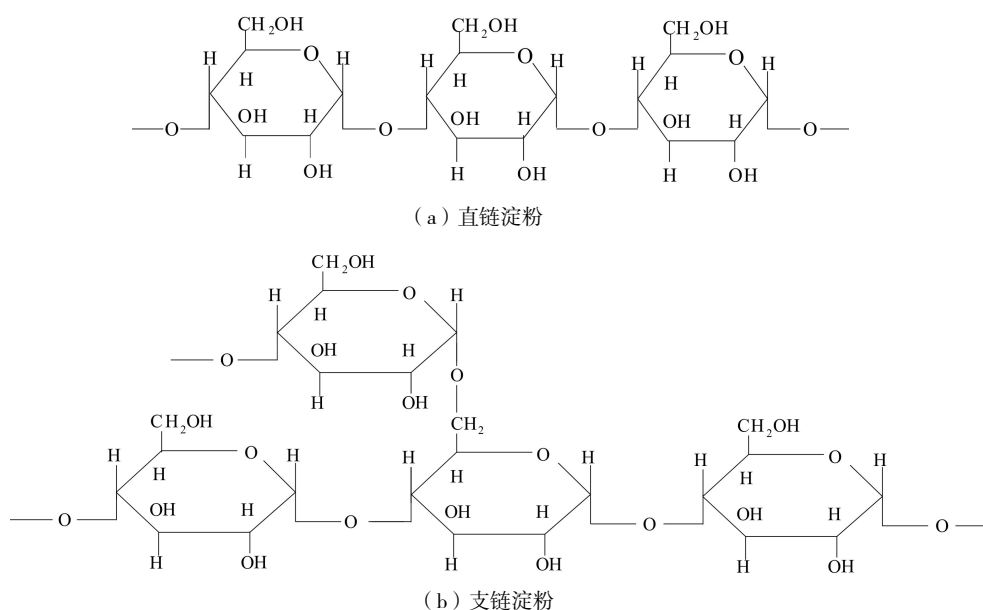
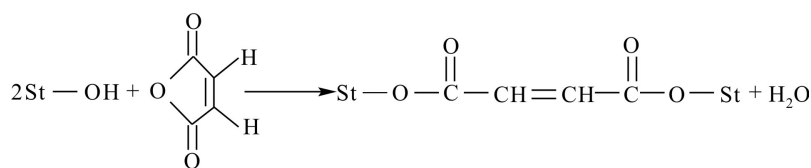
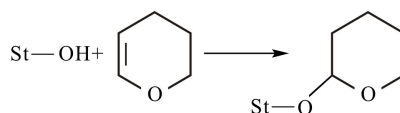


图1 淀粉的分子结构



(a) 醚化反应



(b) 酯化反应

图2 淀粉改性反应式

液, 搅拌升温至120 ℃, 保温4 h。然后加入一定量溶剂、质量分数25%的酸酐或二氢吡喃, 在120 ℃下反应3 h, 然后将产物倒入冷水中, 沉淀, 将沉淀产物用丙酮反复洗涤, 然后以丙酮为溶剂, 用索氏提取器进行提取。滤饼经80 ℃真空干燥后, 用球磨机研磨, 备用。

1.3 改性淀粉的表征

1.3.1 红外光谱分析

改性的醚化淀粉和酯化淀粉的红外光谱见图3。可以看出, 醚化淀粉在波数1701 cm^{-1} 和1653 cm^{-1} 处, 酯化淀粉在1732 cm^{-1} , 1706 cm^{-1} , 1637 cm^{-1} 和1586 cm^{-1} 处出现改性后的特征峰。

1.3.2 X射线衍射分析

改性的醚化淀粉和酯化淀粉的X射线衍射谱见图4。可以看出, 淀粉改性后基本保持原有晶型, 但结晶结构有所破坏, 特别是酯化淀粉。

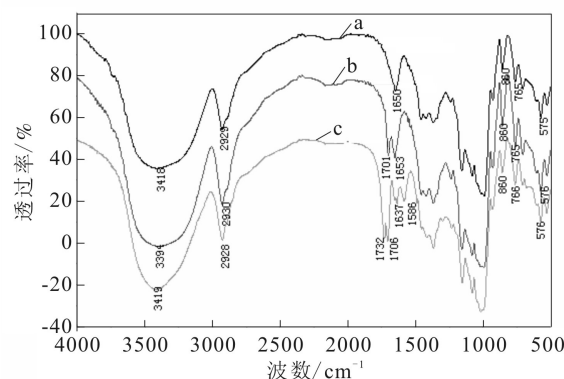
1.3.3 扫描电子显微镜 (SEM) 分析

改性前后淀粉的SEM照片见图5。淀粉接枝改性后, 基本保持原有晶型, 但结晶结构有所破坏, 这主要是部分淀粉溶胀糊化所致。接枝反应主要发生在无定型区。

2 改性淀粉在胶料中的应用研究

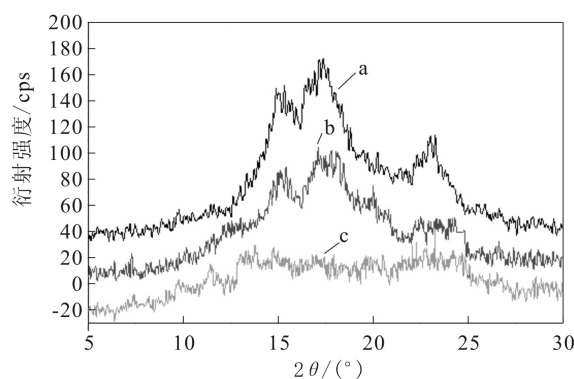
2.1 主要仪器和设备

XK-160型开炼机和XL-QD型平板硫化机, 青岛环球集团股份有限公司产品; H10KS型微机控制电子拉伸试验机, 深圳瑞格尔仪器检测有限公司产品; GT-7012-A型AKRON磨耗试验机, 彰毅电机工业股份有限公司产品; Diamond型动态热机械分析仪, 美国PE公司产品; JSM-6360LV型SEM, 日本



a—未改性淀粉; b—醚化淀粉; c—酯化淀粉。

图3 未改性和改性淀粉的红外光谱



注同图3。

图4 未改性和改性淀粉的X射线衍射谱

电子公司 (JEOL) 产品; GT-M2000-A型橡胶硫化仪, GT-7011-F型屈挠龟裂试验机和GT-7042-RE型冲击弹性试验机, 高铁检测仪器有限公司产品。

2.2 基本配方胶料性能

2.2.1 配方

试验基本配方见表1。其中, A, B和C配方未

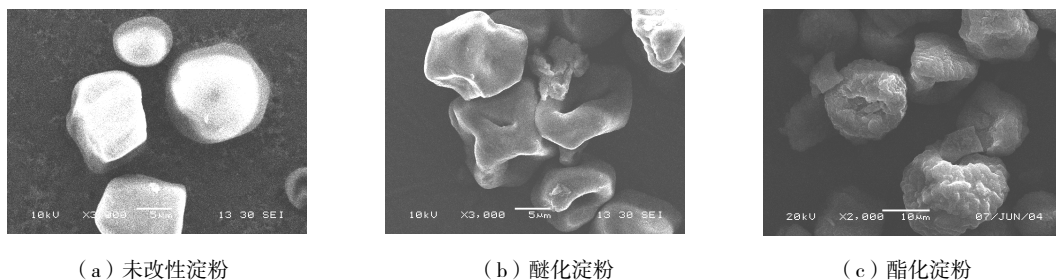


图5 未改性和改性淀粉SEM照片

表1 试验基本配方

份

组 分	配方编号									
	A	B	C	S1	S2	S3	X1	X2	X3	X4
丁苯橡胶	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
顺丁橡胶	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
氧化锌	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
硬脂酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
硫黄	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
促进剂CZ	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
防老剂D	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
机油	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
炭黑N330	40	30	30	30	30	30	32	32	32	32
白炭黑	0	10	0	0	0	0	0	0	0	0
轻质碳酸钙	0	0	10	0	0	0	0	0	0	0
酯化淀粉	0	0	0	10	0	0	0	0	0	0
醚化淀粉	0	0	0	0	10	0	0	0	0	0
醚酯化淀粉	0	0	0	0	0	10	8	8	8	8
偶联剂KH550	0	0	0	0	0	0	1.5	0	0	0
偶联剂KH570	0	0	0	0	0	0	0	1.5	0	0
偶联剂Si69	0	0	0	0	0	0	0	0	1.5	0
偶联剂NDZ-201	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.5

添加淀粉和改性淀粉；S1~S3配方添加30份炭黑和10份酯化淀粉、醚化淀粉和酯醚淀粉；X1~X4配方添加32份炭黑和8份醚酯淀粉，并分别加入偶联剂KH550、偶联剂KH570、偶联剂Si69和偶联剂NDZ-201。

2.2.2 胶料性能

淀粉对基本配方胶料物理性能的影响见表2。可以看出：与添加40份炭黑的A配方胶料相比，用改性淀粉替代部分炭黑的胶料物理性能出现不同程度的降低，采用醚酯化淀粉的胶料物理性能明显优于采用轻质碳酸钙的C配方胶料，与炭黑/白炭黑并用的B配方胶料接近；改性淀粉替代部分炭黑的胶料中，添加偶联剂KH550的X1配方胶料和添

加KH570的X2配方胶料性能相对较好，与A配方胶料物理性能差异不大，耐屈挠性能较好。

2.3 胎面胶性能

2.3.1 配方

胎面胶配方见表3。H1配方只添加炭黑，H2和H3配方分别用白炭黑和碳酸钙替代部分炭黑，H4~H7用改性淀粉替代部分炭黑。

2.3.2 SEM分析

4种胎面硫化胶断面的SEM照片见图6。可以看出，添加轻质碳酸钙的H3配方胶料和添加改性淀粉的H5配方胶料填料有团聚现象，分散性不如H1和H2配方胶料。改性淀粉的H5配方胶料填料有团聚现象，分散性不如H1和H2配方胶料。

表2 淀粉对基本配方胶料物理性能的影响

项 目	配方编号									
	A	B	C	S1	S2	S3	X1	X2	X3	X4
硫化仪数据 (150 ℃)										
M_L / (dN · m)	2.1	2.9	1.9	1.7	1.8	1.9	2.0	1.5	1.7	1.8
M_H / (dN · m)	11.3	18.3	17.3	16.9	16.0	18.7	16.6	18.3	19.6	14.9
t_{10} /min	2.35	6.53	4.62	5.55	5.92	5.32	1.57	5.65	5.92	5.72
t_{90} /min	10.40	19.57	17.32	18.43	17.22	16.50	8.78	22.88	19.53	29.20
硫化胶性能 (150 ℃ × t_{90})										
邵尔A型硬度/度	60	58	57	59	57	59	60	60	59	59
300%定伸应力/MPa	8.37	7.31	5.01	4.63	5.24	6.60	7.94	8.35	7.51	7.23
拉伸强度/MPa	12.02	12.19	9.68	7.59	9.21	10.01	11.89	11.56	11.22	11.03
拉断伸长率/%	510	530	450	380	430	430	520	510	520	500
回弹值/%	35	36	39	40	39	40	37	39	40	37
阿克隆磨耗量/cm ³	0.389	0.391	0.501	0.546	0.478	0.414	0.430	0.428	0.435	0.443
压缩生热/℃							24.0	20.1	20.2	33.5
屈挠裂口等级										
屈挠1.5万次	无 ¹⁾	无 ¹⁾	无 ¹⁾	无 ¹⁾	无 ¹⁾	无 ¹⁾	无 ¹⁾	无 ¹⁾	无 ¹⁾	无 ¹⁾
屈挠3.0万次	无 ¹⁾	无 ¹⁾	无 ¹⁾	3级	无 ¹⁾	无 ¹⁾	无 ¹⁾	无 ¹⁾	无 ¹⁾	无 ¹⁾
屈挠4.5万次	无 ¹⁾	无 ¹⁾	无 ¹⁾	—	无 ¹⁾	无 ¹⁾	无 ¹⁾	无 ¹⁾	无 ¹⁾	无 ¹⁾
屈挠6.0万次	无 ¹⁾	无 ¹⁾	无 ¹⁾	—	无 ¹⁾	无 ¹⁾	无 ¹⁾	无 ¹⁾	无 ¹⁾	无 ¹⁾

注：1) 无裂口。

表3 胎面胶配方

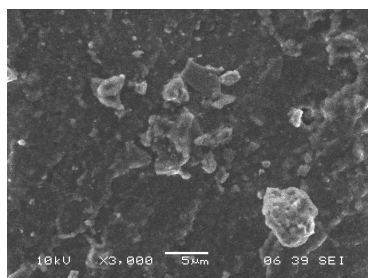
份

组 分	配方编号						
	H1	H2	H3	H4	H5	H6	H7
天然橡胶	50	50	50	50	50	50	50
顺丁橡胶	40	40	40	40	40	40	40
丁苯橡胶	10	10	10	10	10	10	10
氧化锌	4	4	4	4	4	4	4
硬脂酸	3	3	3	3	3	3	3
硫黄	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
促进剂NS	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
防老剂4020	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
机油	7	7	7	7	7	7	7
炭黑N234	35	27	27	30	27	25	23
炭黑N115	20	20	20	20	20	20	20
白炭黑	0	8	0	0	0	0	0
轻质碳酸钙	0	0	8	0	0	0	0
改性淀粉	0	0	0	5	8	10	12
偶联剂KH570	0	2	2	2	2	2	2

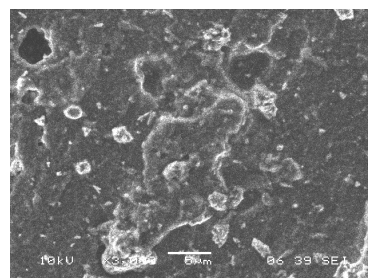
2.3.3 胶料性能

胎面胶物理性能见表4。可以看出：与H1配方

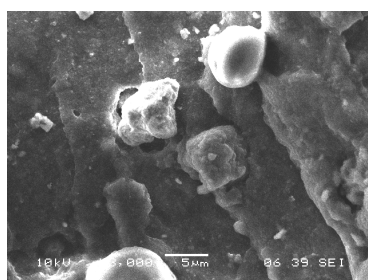
胶料相比，采用改性淀粉替代部分炭黑的H4~H7配方胶料的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度有所



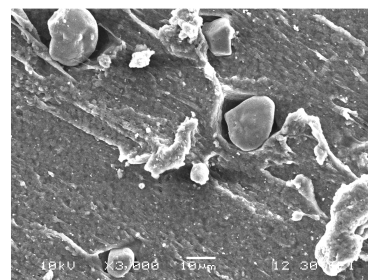
(a) H1配方胶料



(b) H2配方胶料



(c) H3配方胶料



(d) H5配方胶料

图6 胎面硫化胶断面的SEM照片

表4 胎面胶物理性能

配 方	配方编号						
	H1	H2	H3	H4	H5	H6	H7
硫化仪数据 (143 ℃)							
t_i/min	16	15	15	15	13	13	12
t_{90}/min	37	33	31	31	27	29	27
硫化胶性能 (143 ℃ × 40 min)							
邵尔A型硬度/度	58	60	60	60	60	60	60
300%定伸应力/MPa	4.4	4.9	5.0	5.4	4.5	4.3	4.5
拉伸强度/MPa	20.1	18.9	18.6	14.4	17.4	15.9	17.0
拉断伸长率/%	730	720	720	610	680	700	680
拉断永久变形/%	30	32	32	28	28	28	24
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	118	122	110	109	106	99	97
密度/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	1.095	1.125	1.125	1.115	1.105	1.105	1.105
生热/℃	75.4	89.6	81.1	73.8	68.3	67.7	61.1
阿克隆磨耗量/ cm^3	0.09	0.10	0.08	0.15	0.15	0.24	0.24
屈挠次数/次							
无裂口				3.6×10^5	3.6×10^5	3.6×10^5	
一级裂口	2.8×10^5	2.7×10^5	2.8×10^5				7×10^4

降低,定伸应力相差不大,拉断永久变形缩小,生热明显降低,耐屈挠性能较好;随着淀粉用量的增大,胶料生热降低,磨耗量增大。综合来看,胎面降低,定伸应力相差不大,拉断永久变形缩小,生

热明显降低,耐屈挠性能较好;随着淀粉用量胶中改性淀粉用量8~10份较适宜。的增大,胶料生热降低,磨耗量增大。综合来看,胎面胶中改性淀粉用量8~10份较适宜。

3 结论

(1) 淀粉可进行表面醚化和酯化疏水改性。

(2) 改性淀粉替代部分炭黑对胶料物理性能有一定影响, 采用醚酯淀粉替代部分炭黑的胶料物理性能明显优于采用轻质碳酸钙替代部分炭黑的胶料, 与白炭黑替代部分炭黑的胶料物理性能接近。

(3) 采用改性淀粉与偶联剂KH550和KH570配合的胶料物理性能较好。

(4) 轮胎胎面胶中用改性淀粉替代部分炭黑可以明显提高胶料的耐屈挠性能并降低生热, 改性淀粉的用量为8~10份较适宜。

(5) 玉米和薯类淀粉作为廉价易得的原料, 可用于制备橡胶功能助剂, 具有很大的研究潜力。

Modification of Starch and Its Application in the Rubber Compounds

Fang Qinghong

(Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

Abstract: In this study, the starch was modified by etherification and esterification methods, and the modified starch was used to replace part of the carbon black in the rubber compounds and the physical properties of the rubber compounds were compared with that by using precipitated calcium carbonate (PCC) or silica to replace part of the carbon black. It was found the physical properties of the rubber compounds were affected by adding modified starch. However, they were much better than those with PCC, and similar to those with silica. With coupling agents KH550 and KH570, the physical properties of the rubber compounds with modified starch were improved. It was also found that by using 8~10 phr of modified starch in the tire tread compound, the flex resistance was significantly improved and the heat buildup was reduced.

Keywords: starch; modification; etherification; esterification; precipitated calcium carbonate; silica

信息·资讯

乌海宝化万辰一期4万t炭黑项目开工

日前, 乌海宝化万辰煤化工公司煤焦油深加工一体化项目一期工程在乌海千里山工业园区开工建设。一期工程计划建设年产30万t煤焦油深加工和年产4万t炭黑装置, 投资额为5亿元。

乌海宝化万辰煤化工公司是由上海宝钢化

工公司和内蒙古黄河能源科技集团共同出资组建, 于2013年3月注册成立的。该煤焦油深加工一体化项目总投资约19.7亿元, 包括年产60万t煤焦油深加工、20万t炭黑、10万t苯加氢及5万t超高功率电极等项目。

鲁迪