

改性淀粉对天然橡胶性能的影响

高扬建树, 廖双泉, 李乐凡, 方林, 汪志芬*

(海南大学材料与化工学院, 海南 海口 570228)

摘要: 研究黄原酸酯化改性淀粉替代白炭黑对天然橡胶(NR)性能的影响。

结果表明: 当白炭黑和改性淀粉总用量为30份时, 随着改性淀粉用量增大, 改性淀粉/白炭黑/NR胶料 t_{10} 延长, t_{90} 缩短; M_H 和结合胶含量先增大后减小, 硫化胶定伸应力、拉伸强度、撕裂强度和耐磨性能先提高后降低; 淀粉用量为15份时, 胶料综合性能最好。

关键词: 淀粉; 酯化改性; 白炭黑; 天然橡胶; 耐磨性能

炭黑和白炭黑是橡胶工业传统补强剂。炭黑主要来源于石油, 生产能耗大, 环境污染严重, 还会使橡胶着色。白炭黑可用于浅色制品, 但补强性能不如炭黑, 用量大时会积蓄静电, 存在安全隐患。随着石油资源的逐渐枯竭和环境污染日益严重, 人们开始探索更天然、丰富、廉价的可再生资源作为橡胶补强填充剂^[1-8]。

淀粉是一种强极性的结晶性可再生生物材料, 与白炭黑相似, 其颗粒表面含有大量活性羟基。天然淀粉粒径大, 表面能低, 与橡胶的结构和极性差异较大, 其粒子间因氢键作用易团聚, 影响其在橡胶中的分散性。本工作在前期的研究基础上^[9-13], 用黄原酸将淀粉酯化改性, 用改性淀粉替代白炭黑制备白炭黑/改性淀粉/天然橡胶(NR)胶料, 研究改性淀粉在NR中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

天然胶乳(工业级), 中国热带农业科学院实验农场加工厂产品; 木薯淀粉(工业级), 海南省琼中县淀粉厂产品; 氢氧化钠(化学纯), 汕头市光华化学厂有限公司产品; 二硫化碳(化学纯), 成都科强试剂厂产品; 过氧化氢(含量30%), 广

州市番禺力强化工厂产品。

1.2 主要仪器与设备

DGF30/14-ⅢA型电热鼓风干燥箱, 南京实验仪器厂产品; JTC-752型开炼机, 广东湛江机械厂产品; MDR-100E型硫化仪, 无锡市蠡园电子化工设备有限公司产品; QLB-D型平板硫化机, 上海第一橡胶机械厂产品; LX-A型邵式橡胶硬度计和MML-27型数显阿克隆磨耗试验机, 江都市明珠试验机械厂产品; XL-50A型拉力试验机, 广州实验仪器厂产品。

1.3 配方

NR, 100; 氧化锌, 4; 硬脂酸, 2; 防老剂4010NA, 1.5; 防老剂RD, 1; 石蜡, 2; 芳烃油, 7; 偶联剂Si69, 3; 促进剂D, 0.5; 促进剂M, 1.5; 硫黄, 2.5; 淀粉/白炭黑(并用比变化), 30。

1.4 试样制备

1.4.1 淀粉改性

将淀粉与水混合搅拌成淀粉乳液, 加入氢氧化钠溶液, 搅拌30 min, 再加入一定量的二硫化碳, 快速搅拌1 h后加入过氧化氢, 搅拌均匀, 即制得黄原酸酯改性淀粉(以下简称淀粉)。

1.4.2 胶料制备

采用乳液共沉法制备淀粉/NR胶料: 在机械搅拌作用下, 将淀粉加入到一定量的天然胶乳中混合

*通讯联系人

均匀;加入凝固剂使其凝固,将凝块洗涤、压片,放入75℃鼓风干燥箱中干燥,制得淀粉/NR胶料。在开炼机上在淀粉/NR胶料中加入白炭黑及其它配合剂混炼均匀,制得淀粉/白炭黑/NR混炼胶。

1.5 性能测试

1.5.1 结合胶含量

将0.5 g混炼胶剪成胶粒,置于600目的钢丝网内,在室温下用甲苯浸泡,每24 h换1次甲苯,72 h后取出胶粒,在真空干燥箱中干燥12 h至恒质量。结合胶含量计算公式如下。

$$\omega = [m_1\omega_1 - (m_1 - m_2) / m_1\omega_1] \times 100\%$$

式中, ω 为结合胶含量,%; m_1 为浸泡前混炼胶的质量,g; m_2 为浸泡后混炼胶干燥后的质量,g; ω_1 为混炼胶中生胶的含量,%。

1.5.2 胶料性能

胶料所有物理性能测试均按照相应国家标准进行。

2 结果与讨论

2.1 混炼胶性能

淀粉用量对混炼胶硫化特性和结合胶含量的影响见表1。从表1可以看出:随着淀粉用量增大,胶料 M_L 和 M_H 先增大后减小, t_{10} 延长, t_{90} 缩短。这是因为酯化改性后的淀粉中仍有大量未反应的活性羟基,对硫化剂和促进剂有吸附作用,导致硫化延迟, t_{10} 延长;同时由于分子链中引入C—S键,从而加速了胶料的硫化,因此 t_{90} 缩短。淀粉用量增大既提高了胶料加工安全性能,又提高了硫化效率。

表1 淀粉用量对混炼胶硫化特性和结合胶含量的影响

项 目	淀粉/白炭黑并用比					
	0/30	10/20	15/15	20/10	25/5	30/0
硫化仪数据(145℃)						
M_L /(dN·m)	0.17	0.25	0.28	0.23	0.21	0.19
M_H /(dN·m)	6.10	7.38	7.75	7.17	7.07	6.98
t_{10} /min	2.00	2.37	2.65	2.93	3.28	3.32
t_{90} /min	8.90	8.16	7.72	6.38	6.12	4.55
结合胶含量/%	24	26	28	24	22	21

随着淀粉用量增大,胶料 M_H 先增大后减小,当淀粉用量为15份时,胶料 M_H 最大。这是由于酯化改性后的淀粉在硫化时,其分子链中的硫原子参与交联反应,胶料的交联密度提高,但随着淀粉继续用量增大,淀粉表面的羟基使其发生团聚,淀粉用量愈大,团聚越明显,从而导致填料分散性降低,胶料 M_H 减小。

随着淀粉用量增大,结合胶含量先增大后减小,淀粉用量为15份时结合胶含量最大。这表明加入一定量淀粉可以改善填料与橡胶的界面结合力,但随着淀粉用量继续增大,填料在橡胶中的分散性变差,填料(淀粉-白炭黑)之间的相互作用减弱,导致结合胶含量减小。

2.2 硫化胶性能

淀粉用量对硫化胶物理性能的影响见表2。

从表2可以看出:随着淀粉用量增大,胶料硬度减小,这主要由于淀粉是有机粒子,其刚性不如无机粒子白炭黑强;胶料定伸应力、拉伸强度、撕裂强度、拉断伸长率和耐磨性能先提高后降低,淀粉用量为10~15份时,胶料综合性能较好,这是由于淀粉经酯化改性后,其分子中引入的C—S键在硫化时提高了胶料交联密度,但随着淀粉用量增大,淀粉团聚加剧,分散性能降低,导致胶料基本物理性能和耐磨性能下降。

3 结论

用黄原酸对淀粉酯化改性,再用乳液共沉法制备淀粉/NR胶料,然后将其与白炭黑混炼制备淀粉/白炭黑/NR胶料。随着淀粉用量增大,淀粉/白炭黑/NR胶料 t_{10} 延长, t_{90} 缩短,既提高了胶料加工安全性能

表2 淀粉用量对硫化胶物理性能的影响

项 目	淀粉/白炭黑并用比					
	0/30	10/20	15/15	20/10	25/5	30/0
邵尔A型硬度/度	58	56	56	55	54	53
500%定伸应力/MPa	17.8	20.2	21.3	18.8	18.7	17.9
拉伸强度/MPa	17.9	23.9	24.0	23.5	23.4	21.2
拉伸伸长率/%	505	620	600	660	640	630
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	68	75	75	74	70	69
阿克隆磨耗量/ cm^3	0.80	0.49	0.50	0.66	0.72	0.84

注：硫化条件为 $145^\circ\text{C} \times t_{90}$

又提高了硫化效率； M_H 、 M_L 和结合胶含量随着淀粉用量增大先增大后减小，这与硫化胶定伸应力、拉伸强度、撕裂强度和耐磨性能随淀粉用量增大先提高后降低相对应。当淀粉用量为15份时，胶料综合性能最好。

参考文献：

- [1] 余海军, 方庆红, 李三喜, 等. 淀粉黄原酸酯在橡胶中的应用[J]. 沈阳化工学院学报, 2005, 19(13): 193-195.
- [2] Qi Q, Wu Y P, Tian M, et al. Modification of Starch for High Performance Elastomer[J]. Polymer, 2006, 47(11): 3896-3903.
- [3] Wu Y P, Qi Q, Liang G H. A Strategy to Prepare High Performance Starch/Rubber Composites: In Situ Modification During Latex Compounding[J]. Carbohydrate Polymers, 2006, 65(1): 109-113.
- [4] Wu Y P, Liang G H, Zhang L Q. Influence of Starch on the Properties of Carbon-Black-Filled Styrene-Butadiene Rubber Composites[J]. Applied Polymer Science, 2009, 114(4): 2254-2260.
- [5] 罗亦飞, 姚居峰, 吴友平. 酚醛改性淀粉/丁腈橡胶复合材料的研究[J]. 特种橡胶制品, 2009, 30(2): 11-15.
- [6] Tang H G, Qi Q, Wu Y P, et al. Reinforcement of Elastomer by Starch[J]. Macromolecular Materials and Engineering[J]. 2006, 29(1): 629-637.
- [7] 谢东, 古菊, 崔跃飞, 等. 淀粉改性及其在橡胶中的应用研究进展[J]. 弹性体, 2008, 18(5): 70-75.
- [8] Nakason C, Kaesaman A, Homsin S, et al. Rheological and Curing Behavior of Reactive Blending. I. Maleated Natural Rubber-Cassava Starch[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 81(11): 2803-2813.
- [9] Wang Z F, Peng Z, Li S D, et al. The Impact of Esterification on the Properties of Starch/Natural Rubber Composites[J]. Composites Science and Technology, 2009, 69(11-12): 1-7.
- [10] 汪志芬, 李思东, 王江, 等. 淀粉/天然橡胶复合材料的结构与热稳定性研究[J]. 广东化工, 2008, 35(5): 10-11.
- [11] 汪志芬, 林华, 张可喜, 等. 淀粉/天然橡胶复合材料的结构[J]. 弹性体, 2008, 18(2): 26-29.
- [12] 吴第祥, 林华, 方林, 等. 偶联剂KH-570对木薯淀粉/天然橡胶复合材料性能的影响[J]. 化学工程师, 2011, (9): 14-16.
- [13] Luo W J, Li S D, Wang Z F, et al. Vulcanization Kinetics of Starch Xanthate/Natural Rubber Composite[J]. Advanced Materials Research, 2013(690-693): 363-367.

Influence of Modified Starch on the Properties of NR

Gao Yangjianshu, Liao Shuangquan, Li Lefan, Fang Lin, Wang Zhifen

(School of Materials and Chemical Engineering, Hainan University, Haikou 570228, China)

Abstract: In this study, the influence of modified starch with xanthate on the properties of silica filled NR

was investigated. The total amount of silica and starch was 30 phr. When the amount of starch increased, the t_{10} extended, t_{90} was shortened, M_H and bound rubber content increased first and then decreased; the modulus, tensile strength, tear strength and wear resistance of the vulcanizates first increased and then decreased. When the starch amount was at 15 phr, the filled rubber showed the best overall performance.

Keywords: starch; esterification modification; silica; NR; wear resistance



信息·资讯

大陆轮胎公司加大海外投资

德国大陆轮胎公司宣布,为了推动轮胎产品升级和扩大轮胎产能,公司计划在2016年前加大对其全球各轮胎子公司的投资,投资总额将超过13.8亿美元。

大陆轮胎公司在俄罗斯卡卢加(Kaluga)新

建的轮胎厂已于2013年10月投产;在美国萨姆特(Sumter)工厂的新生产线已于2014年1月投产,在印度马杜赖(Modipuram)新建的轮胎厂将于2014年投产;到2016年该公司的轮胎产能将增大2000万条以上。

鲁迪

固特异展示全新智能轮胎

在2014年3月5日开幕的日内瓦国际车展上,固特异轮胎橡胶公司展示一款邓禄普品牌全新智能轮胎。该智能轮胎可随时与车载电脑交换信息,更好地反馈路面状况。

这种智能轮胎内部埋置有一块面积1 cm²的微型芯片,它可通过传感系统向车载电脑反馈胎压、胎面温度和胎面形状等信息。车载电脑

可以根据这些信息调整车辆的行驶状态。在这种智能轮胎的协助下,车辆的防抱死系统(ABS)的刹车距离更短,转向反应更灵活,稳定性改善。

固特异表示,目前此项技术正处于开发阶段,在不久的将来将会大规模应用。

国迪

美国冬季轮胎市场年均增长3.85%

国际商业情报调研机构最新发布的研究报告预测,2014-2018年,美国冬季轮胎市场复合年均增长率为3.85%,未来几年美国冬季轮胎市场有望出现高性能冬季轮胎产品。许多轮胎制造商已经在美国推出了新型环保冬季用轮胎,如韩泰轮胎公司推出的Winter i*cept evo(W310)冬季轮胎采用专门的增强胎面胶,旨在改善在冬季

条件下轮胎性能,这款冬季轮胎适用于中档车辆到高级轿车、豪华轿车和中大型运动型多功能车。该报告称,冬季轮胎市场发展的主要驱动力之一是提高安全性。公众对交通安全意识的不断增加,消费者、政府和汽车制造商对安全方面的日益关注,正在推动美国冬季轮胎市场的增长。

朱永康