

文章编号:1674-7054(2014)02-0142-05

偶联剂 KH-570 对多孔淀粉黄原酸酯/NRL 复合胶膜性能的影响

潘雪梅,廖双泉,戴 涛,高扬建树,汪志芬

(海南大学 材料与化工学院,海南 海口 570228)

摘 要: 采用直接铺膜法将多孔淀粉黄原酸酯经偶联剂 KH-570 改性处理后与天然胶乳复合,制备复合胶膜,考察 KH-570 对复合胶膜性能的影响。结果表明:加入偶联剂后,复合胶膜的热稳定性和耐溶剂性得到提高,耐水性降低,玻璃化转变温度(T_g)变化不大。经 KH570 改性后,复合胶膜的定伸应力、撕裂强度和拉伸强度均得到提高,偶联剂的用量为多孔淀粉黄原酸酯的 3% 时,复合胶膜的综合力学性能最佳。

关键词: 硅烷偶联剂 KH-570;多孔淀粉黄原酸酯;天然胶乳

中图分类号: TQ 330.38⁺7

文献标志码: A

淀粉是一种广泛存在的天然资源,具有资源丰富、可再生、质轻、价廉、无污染等优点^[1-3]。近年来,随着环保意识的不断提高和绿色轮胎的兴起,淀粉在橡胶中的应用越来越受到人们的青睐^[4-5],但是由于淀粉中含有大量羟基,因此,其淀粉颗粒与橡胶分子之间很难形成较好的结合界面,所以在橡胶工业中常通过一些改性技术对淀粉进行改性,作为橡胶的新型补强剂^[6-11]。Hélène Angellier 等^[12-14] 研究结果表明,由于硫化胶中添加的助剂种类较多,较难考察某种单一填料对橡胶补强的效果,而对未硫化的橡胶进行研究可以更好地考察淀粉对橡胶的补强作用。本课题采用直接铺膜法,以多孔淀粉作为原材料制备了多孔淀粉黄原酸酯,采用硅烷偶联剂 KH-570 对多孔淀粉黄原酸酯和天然胶乳(NRL)的界面进行改性,研究了偶联剂对未硫化多孔淀粉黄原酸酯/NRL 复合胶膜性能的影响。

1 材料与方法

1.1 材料 浓缩天然胶乳($w = 60\%$,中国热带农业科学院试验提供);玉米多孔淀粉(辽宁立达生物科技有限公司提供);氢氧化钠(AR,广州化学试剂厂提供);二硫化碳(AR,广州化学试剂厂提供);硅烷偶联剂 KH-570(江苏晨光偶联剂有限公司提供);甲苯(AR,广州化学试剂厂提供)。

1.2 样品制备

1.2.1 多孔淀粉黄原酸酯的制备 将多孔淀粉与定量蒸馏水混和、搅拌均匀,快速搅拌的同时加入适量氢氧化钠溶液,搅拌 30 min 后加入适量的二硫化碳,反应 2 h,得到黄褐色粘稠状的多孔淀粉黄原酸酯^[15-16]。

1.2.2 多孔淀粉黄原酸酯/NRL 复合胶膜的制备 在烧杯中加入定量的多孔淀粉黄原酸酯(天然乳胶干基的 10%),并加入适量水搅拌均匀,加入浓缩天然胶乳搅拌均匀后,再分别加入等量于多孔淀粉黄原酸酯用量的 0,1.0%,2.0%,3.0%,4.0% 的偶联剂 KH-570,搅拌均匀后,用直接铺膜法在玻璃板上流涎成膜,待胶膜晾干后放置在干燥器中待用。

收稿日期:2014-03-15

基金项目:海南省自然科学基金项目(511109);海南大学青年基金项目(qnj1172)

作者简介:潘雪梅(1985-),女,海南大学材料与化工学院 2011 级硕士研究生. E-mail:277578299@qq.com

通信作者:汪志芬,副教授,硕士生导师. 研究方向:高分子材料. E-mail:wangzhifen2005@163.com

1.3 分析与测试 热重分析(TG):采用瑞士 METTLER 热重分析仪,测试气氛为 N₂,升温速率为 10 ℃·min⁻¹,扫描温度范围:30~650 ℃,记录样品的 TG 曲线。

差示扫描量热分析(DSC):采用瑞士 METTLER DSC822e 型差示扫描量热分析仪,升温速率为 10 ℃·min⁻¹,扫描温度为 -75~0 ℃,测试气氛为 N₂,记录样品的 DSC 曲线。

力学性能测试:采用上海华龙测试仪器有限公司 WDW-0.5C 型微机控制电子拉力试验机,按 GB/T528-92 标准测试复合胶膜的拉伸强度,按 GB/T529-917 标准测试复合胶膜的撕裂强度。

耐溶剂性、耐水性的测试^[7]:室温下将试样置于分别盛有甲苯(水)的称量皿中浸泡,定期将试样取出称量至恒重。试样的耐溶剂性以浸润前后的质量变化百分率 Δg(%) 来表示:

$$\Delta g = \frac{g' - g}{g} \times 100\%,$$

式中:g'—试样浸润后在空气中的质量(g);g—试样浸润前在空气中的质量(g)。

2 结果与分析

2.1 复合胶膜的热性能分析

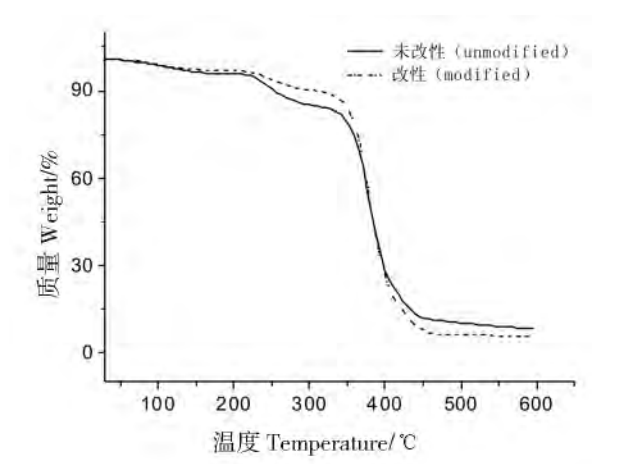


图 1 多孔淀粉黄原酸酯/NRL 复合胶膜的 TG 图
Fig. 1 TG of porous starch xanthate / natural rubber latex composite film

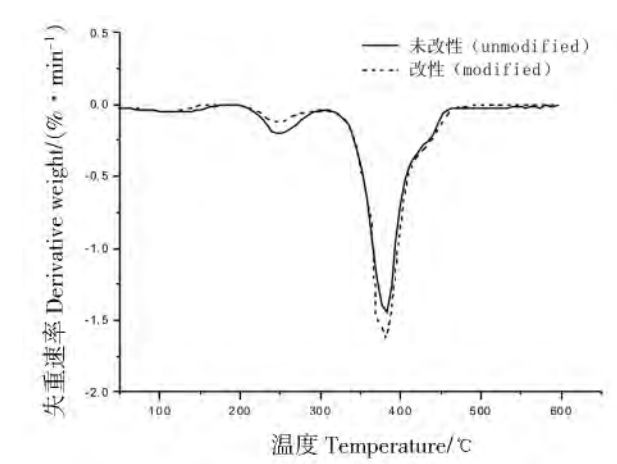


图 2 多孔淀粉黄原酸酯/NRL 复合胶膜的 DTG 图
Fig. 2 DTG of porous starch xanthate / natural rubber latex composite film

	第 1 步降解			第 2 步降解		
	The first step in degradation			The second step in degradation		
	失重始点 温度 <i>T</i> ₀ /℃	最大降解 速率温度 <i>T</i> _p /℃	终止温度 <i>T</i> _f /℃	失重始点 温度 <i>T</i> ₀ /℃	最大降解 速率温度 <i>T</i> _p /℃	终止温度 <i>T</i> _f /℃
多孔淀粉黄原酸酯/NRL 复合胶膜 Porous starch xanthate / natural rubber latex film	226.01	233.13	267.03	358.38	377.38	405.89
KH-570 改性多孔淀粉黄原酸酯/NRL 复合胶膜 KH-570 modified porous starch xanthate / natural rubber latex composite film	228.04	242.32	267.67	358.46	380.21	402.4

图 1、2 分别是胶膜的 TG 和 DTG 曲线图。复合胶膜的热氧降解过程包含 2 个热失重阶段,从 TG 曲线中求得胶膜的失重始点温度 *T*₀ 和终止温度 *T*_f,从 DTG 曲线中求得最大降解速率温度 *T*_p。从表 1 可见,加入偶联剂后,第 1 步降解:220~270 ℃ 范围为次降解阶段,属于淀粉的热氧降解;第 2 步降解:350~400

$^{\circ}\text{C}$ 范围为主降解阶段, 主要由橡胶的热氧降解引起。从表 1 可见, 加入偶联剂 KH-570 后复合胶膜的 T_0 、 T_p 、 T_f 增加, 这表明偶联剂的加入会提高天然橡胶的热稳定性。

2.2 复合胶膜的 DSC 分析 图 3 是多孔淀粉黄原酸酯/NRL 复合胶膜(未改性)和 KH-570-多孔淀粉黄原酸酯/NR 复合胶膜(改性)的 DSC 曲线。由图 3 可知, 多孔淀粉黄原酸酯/NRL 复合胶膜的玻璃化转变温度(T_g)是 -64.18°C , KH-570 改性后的多孔淀粉黄原酸酯/NRL 复合胶膜的玻璃化转变温度(T_g)是 -64.06°C , 与未改性的复合胶膜相比变化不大。

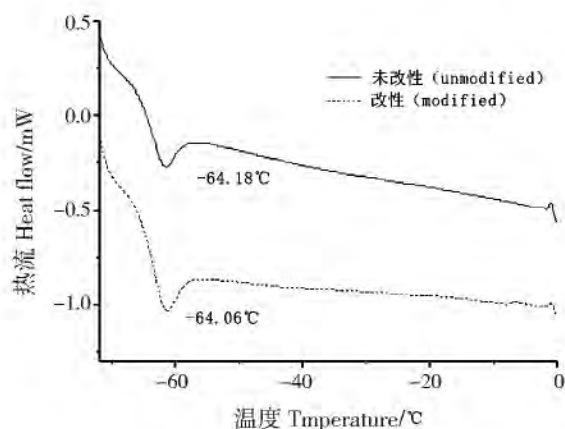


图 3 多孔淀粉黄原酸酯/NRL 复合胶膜的 DSC 图

Fig. 3 DSC of porous starch xanthate /natural rubber latex composite film

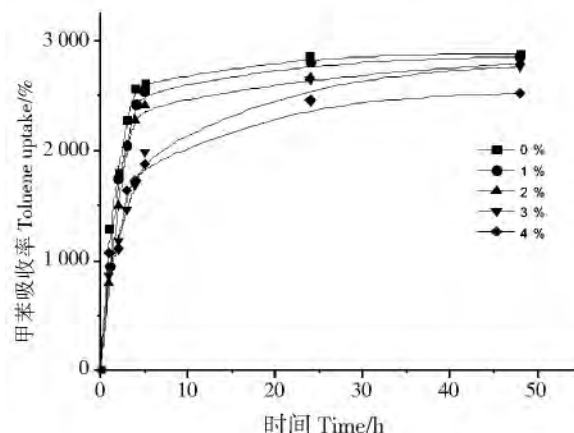


图 4 KH-570 用量对复合胶膜耐甲苯性的影响

Fig. 4 Evolution of the diffusion coefficients of toluene vs. KH-570 content.

2.3 偶联剂用量对复合胶膜耐溶剂性的影响 图 4 是偶联剂 KH-570 用量对复合胶膜耐溶剂性能的影响。由图 4 可知, 与未加偶联剂的复合胶膜相比, 随着偶联剂用量增大, 复合胶膜的甲苯吸收率越低, 则耐溶剂性能增加, 即偶联剂提高了 NR 的耐溶剂性能。

2.4 偶联剂用量对复合胶膜耐水性的影响 图 5 是复合胶膜的耐水曲线。由图 5 可见, 与多孔淀粉黄原酸酯/NRL 复合胶膜的耐水性能相比, 加入偶联剂 KH-570 后, 复合胶膜的吸水率增加, 即耐水性明显降低, 并且随着偶联剂用量的增加, 复合胶膜的耐水性降低。这是因为偶联剂 KH-570 中的甲氧基水解后生成的 $-\text{OH}$ 与多孔淀粉分子链上的羟基发生作用, 具有强亲水性, 容易吸附水分子, 使得复合胶膜的耐水性下降。

2.5 偶联剂用量对复合胶膜力学性能的影响 表 2 是不同用量的偶联剂 KH-570 对复合胶膜力学性能的影响。由表 2 可知, 加入 KH-570 后, 复合胶膜的拉伸强度与撕裂强度提高, 并且随着 KH-570 用量的增加, 复合胶膜的拉伸强度和撕裂强度先增加后下降, 这是因为 KH-570 中的甲氧基水解后生成的 $-\text{OH}$ 与多孔淀粉黄原酸酯分子链上的羟基发生作用, 增强了多孔淀粉黄原酸酯的表面活性, 提高了多孔淀粉黄原酸酯与天然胶乳的相容性, 增强了多孔淀粉黄原酸酯粒子与橡胶间的界面粘合, 改善了复合胶膜的网络结构, 从而显著提高复合胶膜的力学性能。当 KH-570 用量在 3% 时复合胶膜的力学性能最佳, 复合材料的定伸应力、拉伸强度和撕裂强度达到最高。

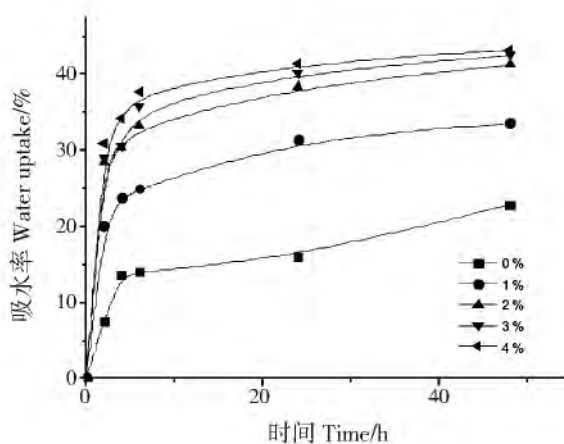


图 5 KH-570 用量对复合胶膜耐水性的影响

Fig. 5 Evolution of the diffusion coefficients of water vs. KH-570 content

表2 不同含量 KH-570 复合胶膜的力学性能

Tab.2 Mechanical properties of the composite films containing different volume of KH-570

KH-570 用量/%	300% 定伸应力/MPa	500% 定伸应力/MPa	拉伸强度/MPa	撕裂强度/MPa	拉断伸长率/%
KH-570 loading	Tensile stress at 300%	Tensile stress at 500%	Tensile strength	Tear strength	Elongation at break
0	0.39	0.54	6.13	14.24	700
1	0.62	0.74	6.62	16.67	1185
2	0.63	0.75	7.46	19.3	1070
3	0.72	0.82	7.67	21.21	1089
4	0.60	0.70	7.17	20	1084

3 结 论

加入偶联剂 KH-570 后,多孔淀粉黄原酸酯与天然橡胶基体间的界面结合增强,从而提高了多孔淀粉黄原酸酯/NRL 复合胶膜的力学性能,当偶联剂 KH-570 含量为多孔淀粉黄原酸酯的 3% 时,复合胶膜的综合力学性能最佳。偶联剂加入后,提高了复合胶膜的热稳定性, T_g 变化不大。通过耐溶剂性分析,加入偶联剂 KH-570 后,复合胶膜的耐溶剂性提高,耐水性降低。

参考文献:

- [1] 艾军伟,刘芳,曾宗强,等. 偶联剂 Si69 原位改性淀粉/NR 复合材料的性能研究 [J]. 橡胶工业, 2011, 58(6): 325-329.
- [2] 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.
- [3] 林路,古菊,谢东,等. 改性淀粉/丁苯橡胶复合材料的制备及性能研究 [J]. 复合材料学报, 2010, 27(2): 16-23.
- [4] 孙学红,赵菲,赵树高. 改性淀粉在轮胎胶料中的应用 [J]. 特种橡胶制品, 2005, 26(5): 50-53.
- [5] 齐卿,吴友平,梁桂花,等. 偶联剂对淀粉/丁苯橡胶复合材料性能的影响 [J]. 合成橡胶工业, 2006, 29(5): 351-355.
- [6] 齐卿,吴友平,田明,等. 偶联剂 KH-792 对淀粉/SBR 复合材料结构和性能的影响 [J]. 特种橡胶制品, 2006, 27(2): 1-5.
- [7] 汪志芬,林华,张可喜,等. 淀粉/天然橡胶复合材料的研究 [J]. 弹性体, 2008, 18(2): 26-29.
- [8] 王继虎,陈有双,唐忠锋. 淀粉/天然橡胶复合材料的力学性能研究 [J]. 弹性体, 2010, 20(6): 5-7.
- [9] BUCHANAN R A, PEORIA ILLINOIS. Starch xanthide styrene-butadiene rubbers. Effect of prolonged water immersion [J]. Die Starke, 1974, 26(5): 165-172.
- [10] 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, 2009(9): 14-16.
- [11] 臧原,吴友平,郝雨,等. 淀粉/炭黑/NR 复合材料的性能研究 [J]. 橡胶工业, 2009, 56(9): 517-523.
- [12] PATRICE MÉLÉ, HÉLÈNE ANGELLIER-COUSSY, SONIA MOLINA-BOISSEAU, et al. Reinforcing mechanisms of starch nanocrystals in a nonvulcanized natural rubber matrix [J]. Biomacromolecules, 2011(12): 1487-1493.
- [13] HÉLÈNE ANGELLIER, SONIA MOLINA-BOISSEAU, ALAIN DUFRESNE. Mechanical properties of waxy maize starch nanocrystal reinforced natural rubber [J]. Macromolecules, 2005, 38(22): 9161-9170.
- [14] HÉLÈNE ANGELLIER, SONIA MOLINA-BOISSEAU, ALAIN DUFRESNE. Waxy maize starch nanocrystals as filler in natural rubber [J]. Macromolecular Symposia, 233(1): 132-136.
- [15] 杨辉荣,黎碧娜,李红缨,等. 淀粉黄原酸酯的合成及其吸附性能的研究 [J]. 广州化工, 1995, 23(2): 17-22.
- [16] 张淑媛,李自法,张子勇,等. 不溶性淀粉黄原酸酯的合成 [J]. 高分子材料科学与工程, 1991(5): 114-117.
- [17] HÉLÈNE ANGELLIER, SONIA MOLINA-BOISSEAU, LAURENT LEBRUN, et al. Processing and structural properties of waxy maize starch nanocrystals reinforced natural rubber [J]. Macromolecules, 38(9): 3783-3792.

Effect of Silane Coupling Agent KH-570 on The Properties of the Porous Starch Xanthate / Natural Rubber Latex Composite Film

PAN Xuemei, LIAO Shuangquan, DAI Tao, GAOYANG Jianshu, WANG Zhifen

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

Abstract: Porous starch xanthate was modified with silane coupling agent KH-570, and then blended with natural rubber latex to prepare the porous starch xanthate / natural rubber latex film. The structure and properties of the resulted composite film, porous starch xanthate / natural rubber latex composite film, were investigated. The results showed that the composite film improved its thermal stability and solvent resistance, reduced its water resistance, and slightly changed its glass transition temperature. Loaded with KH-570 the blended film enhanced its stress, tear strength and tensile strength and exhibited optimum mechanical properties when the loading rate of KH-570 was 3% of the porous starch xanthate.

Key words: silane coupling agent KH-570; porous starch xanthate; natural rubber

(上接第 141 页)

Pathogenicity Differentiation of *Fusarium oxysporum* f. sp. *cubense* Race 1

ZHANG He¹, QI Yanxiang¹, LIU Xiaomei², ZHANG Xin¹, PU Jinji^{1,2}, ZHANG Huiqiang¹, XIE Yixian^{1,2}

(1. Environment and Plant Protection Institute, CATAS, Haikou 571101, China;

2. College of Environment and Plant Protection, Hainan University, Haikou 570228, China)

Abstract: 57 isolates of *Fusarium oxysporum* f. sp. *cubense* Race 1 (FOC Race 1) were collected from the 29 cities of Hainan, Guangdong, Fujian, Yunnan and Guangxi provinces and then inoculated onto tissue cultured plants of banana Fenjiao (*Musa spp.* ABB) by using root scratching inoculation method for assessment of their pathogenicity. The results showed that these isolates gave obviously differentiated pathogenicity, of which 32 isolates were highly pathogenic, 23 isolates moderately pathogenic and 2 isolates weakly pathogenic, making up 56.14%, 40.35% and 3.51% of the total isolates, respectively. The highly pathogenic isolates can be used as dominant ones for breeding of banana varieties tolerant to FOC Race 1.

Key words: banana Fenjiao (*Musa spp.* ABB); *Fusarium* wilt; *Fusarium oxysporum* f. sp. *cubense* Race 1; pathogenicity differentiation