

乳液共混法制备新型淀粉/橡胶复合材料

齐卿，吴友平，梁桂花，张立群*

北京市新型高分子材料制备与成型加工重点实验室，先进弹性体材料研究中心，
北京化工大学，北京 100029；

关键词：橡胶 乳液 淀粉 复合材料

近年来，随着橡胶工业的发展，“绿色轮胎”的研制与开发受到了世界各国橡胶科技工作者的广泛关注^[1]。绿色轮胎的理想填料应该具有质轻、粒径小、分散性好、与橡胶间的界面结合好的特点，以达到低的粘弹滞后效果和低的驱动能量需求效果，但现有的填料尚不能全面满足这一要求^[2]。淀粉具有资源丰富、价廉、可再生、不枯竭、无污染、密度小的特点，因而越来越受到青睐，若能通过一些改性技术将淀粉用作橡胶的新型补强剂，对于“绿色轮胎”的发展将具有十分重要的意义。由于淀粉是多羟基聚合物，它与橡胶之间的结构和极性相差悬殊，从热力学和胶体力学的观点看，它们相容性差。因此，将淀粉用于橡胶中的关键是要使淀粉精细地分散在橡胶基体中并获得强的界面结合^[3]。

我们发明了一种乳液共沉 - 共凝聚技术^[4]，简称乳液共混法（Latex Compounding Method, LCM）具体工艺可见图 1。我们将这种方法在 NR、SBR、NBR、CNBR 各体系中与直接共混法进行了对比，发现 LCM 可以使得淀粉在橡胶基体中的分散较之直接共混法有了很大程度的提高，材料的力学性能也能有所提高，可见相关报道^[4-6]。

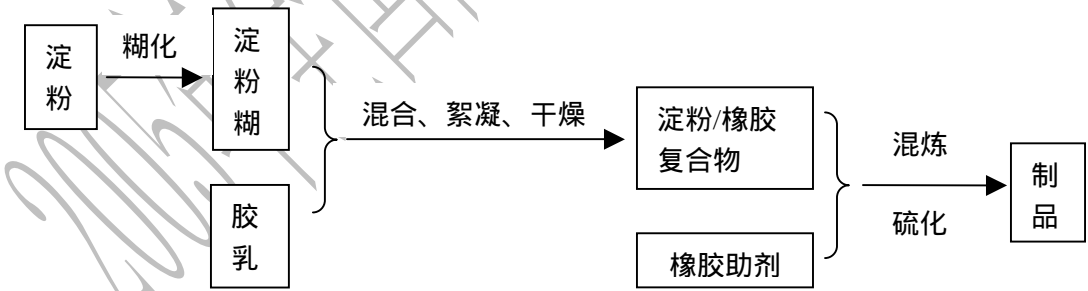


Fig.1 Preparation of Starch/Rubber composites by LCM

为了进一步改善淀粉与橡胶基体间的界面结合、提高淀粉/橡胶复合材料的力学性能，我们在 LCM 的基础上，利用淀粉相表面富含羟甲基的特点，继续对淀粉/SBR 复合材料进行了各种改性研究。发现，间苯二酚甲醛树脂（RF）和氨基硅烷偶联剂 KH-792 对于我们所制备的淀粉/SBR 复合材料有着优异的界面偶合效果，

见表 1。分析认为，改性剂 RF 对于淀粉和橡胶都具有交联作用，因而通过界面共交联使得复合材料的硬度上升，强度提高；偶联剂 KH-792 则通过其氨基和水解羟基在橡胶大分子的双键和淀粉相表面的羟基间形成偶联效果；若将 RF 和 KH-792 配合使用，效果更好。

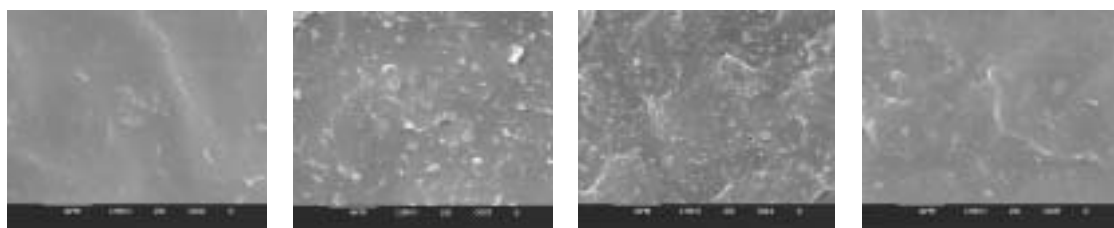
表 1 改性剂对淀粉/SBR 复合材料力学性能的影响

SBR/淀粉, phr	100/0	100/10	100/10	100/10	100/10
RF, phr	0	0	1.2	0	1.2
KH-792, phr	0	0	0	3	3
硬度 (邵 A)	47	50	57	52	55
拉伸强度, MPa	2.3	2.7	11.1	7.7	12.4
扯断伸长率, %	632	581	748	753	724
撕裂强度, KN/ M	9.4	13.4	24.1	27.7	24.6

在同时使用 RF 和 KH-792 改性的基础上，我们继续考查了淀粉用量对淀粉/SBR 复合材料性能和微观形态的影响，见表 2、图 2、图 3、图 4、图 5。力学性能测试结果显示，随着淀粉含量的递增，复合材料的硬度、拉伸强度、撕裂强度都显著增加，达到了很好的补强效果。SEM、TEM 显示，随着淀粉含量的递增，淀粉在橡胶基体中的分散更加均匀、更加精细，界面结合更好，大部分的淀粉粒子的粒径已经小于或接近 100nm。DMTA 测试结果显示，我们所制备的淀粉/SBR 复合材料只存在一个明显的 SBR 玻璃化转变温度，而淀粉相的特征没有展现。XRD 测试显示，复合材料中淀粉的结晶性能完全消失。此外，我们用比重法测定了硫化胶的密度，结果显示，淀粉/橡胶复合材料的密度小于传统的炭黑、白炭黑体系（30 份炭黑填充的 SBR 胶的密度为 1.10g/cm^3 ），若将其应用于轮胎工业中，既可降低成本，又可节省能耗，这对于推动“绿色轮胎”的发展具有十分重要的意义。

表 2 淀粉用量对淀粉/SBR 复合材料力学性能的影响

淀粉/SBR, phr	0/100	5/100	10/100	20/100	30/100
硬度 (邵 A)	47	50	55	63	73
密度, g/cm^3	1.00	1.00	1.02	1.06	1.08
拉伸强度, MPa	2.3	8.1	12.4	15.8	18.0
扯断伸长率, %	632	748	724	675	641
撕裂强度, KN/ M	9.4	18.5	24.6	32.6	45.6



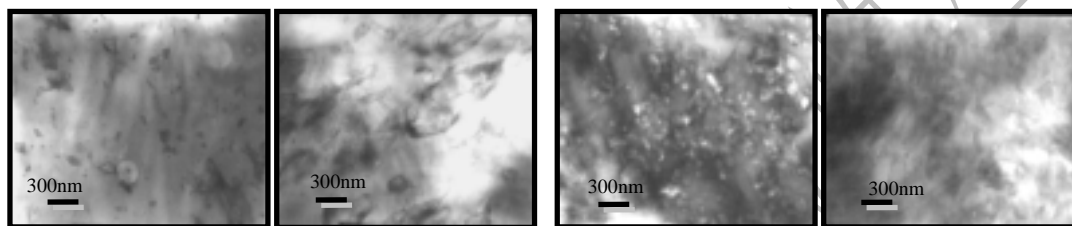
5 phr

10 phr

20 phr

30 phr

Fig. 2 SEM micrographs of the tensile fracture surface of Starch/SBR composites



5 phr

10 phr

20 phr

30 phr

Fig. 3 TEM micrographs of Starch/SBR composites

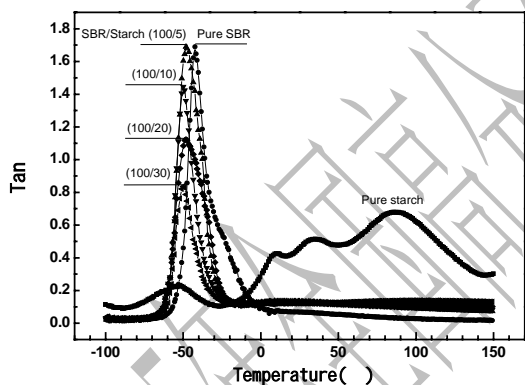


Fig.4 DMTA of the composites

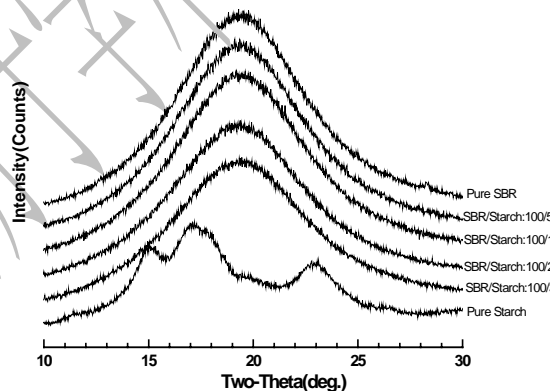


Fig.5 X-ray diffraction patterns of the composites

参考文献

- [1] 刘力,张立群,冯予星等. 绿色轮胎研究的发展[J].橡胶工业,1999,46(4): 245-248
- [2] Zhang Li-qun, Jia De-min. The nano-reinforcing technique and science of rubber. Symposium of IRC'2004, Beijing, 2004
- [3] USP 6 269 858 B1(2001), Sandstrom P H, Tallmadge. Rubber containing starch reinforcement and tire having component thereof.
- [4] CN 03100424.5 (2003), Beijing University of Chemical Technology, invs.: L. Q. Zhang, M. Q. Ji, Y. P. Wu.

-
- [5] Youping Wu, Meiqin Ji, Qing Qi.etc. Preparation, Structure, and Properties of Starch/Rubber Composites Prepared by Co-Coagulating Rubber Latex and Starch Paste[J]. Macromol.Rapid Commun.2004,(25):565 ~ 570
- [6] 季美琴,吴友平,张立群等. 新型淀粉/丁腈橡胶复合材料[J].合成橡胶工业,2003,(5): 314

Preparation, properties of novel Starch/rubber composites

Qi Qing , Wu Youping , Liang guihua , Zhang Liqun*

Key Laboratory of Beijing City on Preparation and Processing of Novel Polymer Materials, Center of Advanced Elastomer Materials, Beijing University of Chemical Technology , Beijing 100029 , China

Abstract: The study of “Green tires” has attracted increasing attentions by the scholars. Starch, which is nature, cheap, low density and has a lot of reactive hydroxyl groups all over the surface, has got increasing use in polymer materials. Starch/SBR composites were prepared here by Latex Compounding Method (LCM), and Resorcinol-formaldehyde (RF) and aminosilane coupling agents KH-792 were used as the modifiers. It was showed that, RF as well as KH-792 had preformed good effect to enhance the mechanical properties of the composites; increasing the loadings of starch would offer the composites better dispersion, meanwhile, the mechanical properties of the composites would become much more excellent. XRD showed that the crystals of the starch in the composites has totally disappeared; TEM showed that most of the starch granules are smaller than 100nm; DMTA showed the Tg. of SBR, but the Tg. of starch disappeared. This paper would be good for the application of starch to rubber industry.

Key words: rubber latex starch composites