

再生甲壳素/氧化淀粉双功能填料/天然橡胶 复合材料的性能研究

邹海仲 林宝凤* 莫 芳

(广西大学化学化工学院, 南宁 530004)

摘 要 以制得的再生甲壳素/氧化淀粉双功能填料为填料,采用乳液共混法制备了甲壳素/淀粉/橡胶复合材料。研究了双功能填料和复合材料的结构、力学性能和抗菌性能。研究表明,再生甲壳素改性氧化淀粉后,增强了氧化淀粉与天然橡胶的相互作用,提高了天然橡胶的力学强度,同时赋予了天然橡胶一定的抗菌性能,在双功能填料用量为 10%(wt,质量分数),双功能填料对天然橡胶的补强效果良好,制得的甲壳素/淀粉/橡胶复合材料的 300%定拉伸力达到 2.3MPa,拉伸强度达到 7.0MPa,断裂伸长率为 1600%,对大肠杆菌和金黄葡萄球菌具有一定的抑菌性。

关键词 再生甲壳素,氧化淀粉,天然橡胶,力学性能,抗菌

Property of regenerated chitin modified oxidized starch bifunctional filler/natural rubber compound material

Zou Haizhong Lin Baofeng Mo Fang

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004)

Abstract Chitin/starch/rubber composites were prepared by emulsion blending of natural rubber and the bifunctional filler of regenerated chitin/oxidized starch as filler. The structure of bifunctional filler and composites were studied. The mechanical and antibacterial properties of composites were also investigated. The results showed that after modifying by regenerated chitin, interaction between oxidized starch and natural rubber was increased. The mechanical strength of natural rubber was also improved and natural rubber was endowed antibacterial properties. When the charging amount of bifunctional filler was 10wt%, the composite had the best mechanical properties. The 300% fixed tensile force was 2.3MPa, the tensile strength was 7.0MPa and fracture elongation was 1600%. The composites also showed a certain antibacterial properties to *E.coli* and *S.aureus*.

Key words regenerated chitin, oxidized starch, natural rubber, mechanical property, antibacterial property

基于石油产品的炭黑是橡胶工业的最主要的补强剂和填充剂,然而炭黑橡胶复合材料普遍存在制品成色单一、加工污染重、对石油的依赖性重等不足。因此,基于环境保护、资源的可持续利用,寻求开发新型的可降解填料补强橡胶一直是人们关注的热点。

淀粉是一种天然植物多糖化合物,是植物通过光合作用以颗粒形式累积于植物的果实、根和茎等部位。淀粉经过一定工艺改性可得到改性淀粉。国内外在淀粉改性方面取得了大量的成果^[1-4]。在橡塑工业中,改性淀粉常作为填料填充到天然橡胶中

降低原料成本。氧化淀粉作为一种绿色可降解的填料,由于其容易滋生细菌的特性以及与天然橡胶相容性差的特点,只能作为填料用于低档次或对耐用性要求较低的产品中。

针对以上问题,本研究采用再生甲壳素对氧化淀粉进一步改性,得到再生甲壳素/氧化淀粉双功能填料。再通过乳液共混法把双功能填料加至天然橡胶体系,制备甲壳素/淀粉/橡胶复合材料。采用扫描电子显微镜研究了双功能填料和复合材料的结构,通过红外、力学性能测试研究了双功能填料与天然橡胶的相互作用及复合材料的抗菌性能。

基金项目:国家自然科学基金项目(51263001);广西南宁市科技重点研发项目(20172129-2)

作者简介:邹海仲,(1989-),男,硕士,工程师,主要从事天然高分子材料改性研究。

联系人:林宝凤,博士,教授,主要从事天然高分子材料改性研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

甲壳素(食品级,脱乙酰度 6%,含水量 10%, $M_n=7.2\times 10^6$),浙江金壳生物化学有限公司;氢氧化钾、乙酸、浓氨水(浓度 15%)、蛋白胨、琼脂粉、牛肉膏,广东汕头市西陇化工厂;氧化淀粉、去离子水、天然橡胶,国药集团化学试剂有限公司;钛酸酯偶联剂,广州市中杰化工科技有限公司。

程序控温箱式电阻炉(SX2-4-10 型),常州市奥联科技有限公司;超声波仪(VGT-1990QT 型),深圳市固特宏业机械设备有限公司;高速离心机(CR22G 型),日本日立公司;恒速搅拌器(S212 型),上海梅颖浦仪器制造有限公司;微型全方位行星式球磨机(F-P400E 型),湖南氟卡斯实验仪器有限公司;真空干燥箱(DZF-6210 型),上海一恒科技有限公司;万能试验机(WDW-50 型),深圳市凯强利试验仪器有限公司;扫描电子显微镜(SEM,JSM-6510 型),美国 IEOL 公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,VERITEX80/80v 型),布鲁克光谱仪器公司;紫外-可见分光光度计(UV-Vis,1240 型),日本岛津公司。

1.2 样品的制备

1.2.1 再生甲壳素的制备

称取 3g 甲壳素粉末,以 15%氢氧化钾溶液为溶剂,采用冻融法获得甲壳素溶液^[5],采用程序控温箱式电阻炉(SX2-4-10 型,常州市奥联科技有限公司)将甲壳素溶液加热至 60℃,使甲壳素溶液凝胶化,然后不断用去离子水洗涤样品,得到甲壳素凝胶。称取一定量甲壳素凝胶,加入 100mL 1%乙酸溶液,采用超声波仪(VGT-1990QT 型,深圳市固特宏业机械设备有限公司)超声处理 270min,采用高速离心机(CR22G 型,日本日立公司)离心分离,即制得再生甲壳素。

1.2.2 双功能填料的制备

称取 1000g 氧化淀粉加入到 800g 水中,采用恒速搅拌器(S212 型,上海梅颖浦仪器制造有限公司)搅拌 30min,接着采用微型全方位行星式球磨机(F-P400E 型,湖南氟卡斯实验仪器有限公司)研磨 20min,加入 1.5g 的再生甲壳素和 5g 钛酸酯偶联剂,采用恒速搅拌器(S212 型,上海梅颖浦仪器制造有限公司)搅拌 30min,即制得双功能填料的悬浮液。

1.2.3 复合材料的制备

称取一定量的再生甲壳素、氧化淀粉以及双功能填料加入到 100g 天然橡胶乳液中,采用恒速搅拌器(S212 型,上海梅颖浦仪器制造有限公司)搅拌 30min,倒入模具采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)40℃烘干,再 150℃加热 30min,即制得甲壳素/淀粉/橡胶复合材料(以下简称复合材料)。

1.3 样品的测试

采用扫描电子显微镜(SEM,JSM-6510 型,美国 IEOL 公司)对样品的形貌进行测试。采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,VERITEX80/80v 型,布鲁克光谱仪器公司)对样品进行红外分析,扫描范围 4000~500 cm^{-1} ,扫描次数 32 次,分辨率为 4 cm^{-1} 。采用万能试验机(WDW-50 型,深圳市凯强利试验仪器有限公司)对样品的力学性能进行测试,将样品按照 GB/T1040—92 的标准,采用冲刀把样品裁剪成哑铃形状,拉伸速度为 500mm/min,所有数据均通过 5 次测试取平均值。称取 5g 氯化钠、10g 蛋白胨和 5g 牛肉膏,加入含有 1000mL 去离子水的烧杯中,加热搅拌,直到蛋白胨和牛肉膏完全溶解,采用 0.1mol 氢氧化钠调节液体培养基 pH=6.5,称取 100mL 液体培养基和 0.1g 样品加入到三角瓶中,封口并热压灭菌 15min。待液体培养基冷却至室温,称取细菌悬液 1mL 加入三角瓶中,封口并固定在恒温摇床上培养 12h(150r/min),通过平板计数法测定活菌浓度(CFU)值,采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis,1240 型,日本岛津公司)对细菌液体在 600nm 处的吸光度进行抗菌性能测试。

2 结果与讨论

2.1 双功能填料的 SEM 分析

在再生甲壳素含量为 1.5%(wt,质量分数,下同)条件下,双功能填料的 SEM 图见图 1。从图可以看出,在再生甲壳素用量为 1.5%条件下,再生甲壳素能基本覆盖氧化淀粉表面,表明再生甲壳素用量为 1.5%条件下对氧化淀粉的改性效果较好,此外也没有观察到单独的再生甲壳素,这说明再生甲壳素与氧化淀粉的亲水性良好,可能通过氢键作用吸附在淀粉表面,并不是简单的物理混合,而是在弱的作用力驱动下,逐渐组装成型,这对氧化淀粉的表面改性具有重要意义,在氧化淀粉表面引入活性氨基和乙酰氨基,一定程度上增加了氧化淀粉反应性以及其与天然橡胶的相容性。

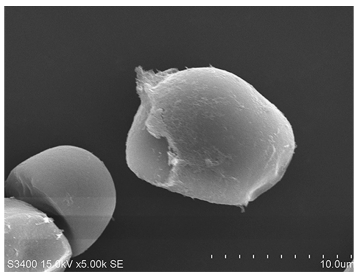


图 1 双功能填料的 SEM 图

2.2 复合材料的 FT-IR 分析

不同材料的 FT-IR 谱图见图 2。从图可以看出,图 2 中谱线 a 是天然橡胶特征吸收峰^[6],在 1666cm⁻¹处有中等强度的吸收峰,为 C=C 伸缩振动峰,在 1444cm⁻¹处和 1375cm⁻¹处有强吸收峰,分别为—CH₂ 的弯曲振动峰和—CH₃ 的变形振动峰;图 2 中谱线 b 是氧化淀粉的特征吸收峰,在 3000~3500cm⁻¹处有宽峰,为—OH 的伸缩振动峰,在 1076cm⁻¹处和 1020cm⁻¹处有强吸收峰,分别为 C—O—H 和 C—O—C 的 C—O 伸缩振动峰;图 2 中谱线 c 是甲壳素/淀粉/橡胶复合材料的振动峰,含有天然橡胶特征吸收峰和氧化淀粉的特征吸收峰,此外在 1540cm⁻¹处出现强吸收峰,为甲壳素酰胺基的特征吸收峰,说明甲壳素/淀粉/橡胶复合材料已经成功制得;图 2 中谱线 d 为甲壳素/淀粉/橡胶复合材料经过甲苯 72h 抽提以后,残留物的振动峰,该峰依然含有天然橡胶、氧化淀粉以及甲壳素的特征吸收峰,说明双功能填料与天然橡胶产生了化学交联。

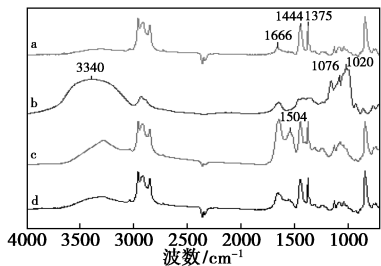


图 2 不同材料的 FT-IR 谱图

[(a)天然橡胶;(b)氧化淀粉;(c)甲壳素/淀粉/橡胶复合材料;
(d)甲壳素/淀粉/橡胶复合材料经甲苯抽提的残留物]

2.3 复合材料的 SEM 分析

甲壳素/淀粉/橡胶复合材料拉伸断面的 SEM 图见图 3。从图可以看出,再生甲壳素与氧化淀粉复合后,双功能填料和橡胶的界面仍然明显,断面非常粗糙,高低起伏不平,说明再生甲壳素的加入使双功能填料与橡胶的相互作用得到了改善。

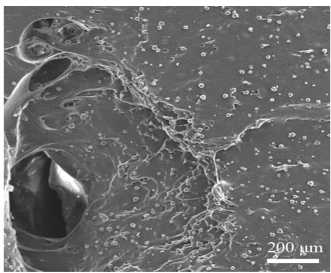


图 3 甲壳素/淀粉/橡胶复合材料拉伸断面的 SEM 图

2.4 复合材料的力学性能分析

氧化淀粉和再生甲壳素的用量对复合材料力学性能的影响见表 1。从表 1 可知,显然单组分的再生甲壳素的加入使甲壳素/橡胶复合材料的力学强度明显减少,这可能因再生甲壳素与天然橡胶乳液的乳液粒子所带电荷不一致,天然橡胶乳液变得不稳定容易团聚,导致甲壳素/橡胶复合材料的力学性能下降;同样,单一组分的氧化淀粉的加入不能改善淀粉/橡胶复合材料的力学性能,反而使淀粉/橡胶复合材料的力学性能有所下降,补强效果不明显,只能作为橡胶降低成本的填料使用。

表 1 氧化淀粉和再生甲壳素的用量对复合材料力学性能的影响

氧化淀粉 用量/%	再生甲壳素 用量/%	复合材料的力学性能		
		300%定拉 伸力/MPa	拉伸强度/ MPa	断裂伸 长率/%
0	0	1.6	5.5	1750
5	0	1.5	4.2	1620
10	0	1.4	3.8	1600
20	0	1.2	3.2	1550
0	0.1	1.2	2.1	1100
0	1.0	1.0	2.2	1230

双功能填料用量对复合材料力学性能的影响见表 2。从表 2 可知,在双功能填料用量为 10% 条件下,甲壳素/淀粉/橡胶复合材料的 300% 定拉伸力达到 2.3MPa,拉伸强度达到 7.0MPa,断裂伸长率达到 1600%,除了断裂伸长率略有小幅度下降外,其他的力学性能明显优于天然橡胶,表明双功能填料对天然橡胶的补强效果良好,这可能因再生甲壳素吸附在氧化淀粉表面形成颗粒状、团块状及絮状物,增加了双功能填料与天然橡胶的界面作用面积,二是双功能填料与天然橡胶进行了化学交联,这些因素显著增强了双功能填料与天然橡胶的界面作用,在双功能填料的用量为 20% 条件下,复合材料的力学性能明显不如天然橡胶,这因过量双功能填料的加入使天然橡胶乳液的稳定性下降,天然橡胶

乳液发生团聚。综上所述,双功能填料填充天然橡胶,不但降低了复合材料的成本,还提高了天然橡胶的力学性能。

表 2 双功能填料用量对复合材料力学性能的影响

双功能填料 用量/%	复合材料的力学性能		
	300%定拉伸力/ MPa	拉伸强度/ MPa	断裂伸长率/ %
0	1.6	5.5	1750
5	1.5	5.0	1600
10	2.3	7.0	1600
20	1.4	3.5	1450

2.5 复合材料抑菌性能分析

采用对样品的细菌培养液的吸光度来测试复合材料对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌性能,细菌培养液的吸光度与细菌数量呈正比,吸光度越高说明样品的抗菌能力越差。

复合材料对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌性能见表 3。从表 3 可知,随着双功能填料用量增加,甲壳素/淀粉/橡胶复合材料的吸光度逐渐减少,抗菌效果逐渐提升,在双功能填料用量为 10%条件下,制得的甲壳素/淀粉/橡胶复合材料抗菌效果较好,对大肠杆菌的吸光度为 0.124,对金黄色葡萄球菌为 0.158,接近纯再生甲壳素的抗菌效果,再生甲壳

表 3 复合材料对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌性能

样品	双功能填料 用量/%	吸光度	
		大肠杆菌	金黄色葡萄球菌
空白培养基	0	0.379	0.401
再生甲壳素	0	0.112	0.146
复合材料	0	0.357	0.368
复合材料	10	0.124	0.158
复合材料	20	0.110	0.133

素对大肠杆菌的吸光度为 0.112,对金黄色葡萄球菌为 0.146,研究结果表明,双功能填料的加入能提高甲壳素/淀粉/橡胶复合材料的抗菌性能。

3 结论

采用乳液共混法将再生甲壳素/氧化淀粉双功能填料加入到天然橡胶体系,成功制得甲壳素/淀粉/橡胶复合材料。双功能填料与天然橡胶之间的界面作用较强,属于化学键合。在双功能填料用量为 10%条件下,双功能填料对天然橡胶的补强效果良好,制得的甲壳素/淀粉/橡胶复合材料的 300%定拉伸力达到 2.3MPa,拉伸强度达到 7.0MPa,断裂伸长率为 1600%,对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌具有一定的抑菌性。

参考文献

- [1] 芦艳,马征,王琦旗,等.酯化改性淀粉的表征[J].化工新材料,2014,42(4):167-169.
- [2] 沈仕奇,祝志峰.两性接枝改性对淀粉膜性能的影响[J].化工新材料,2015,43(9):172-174.
- [3] 高和军.多孔阳离子淀粉的制备与应用[J].化工新材料,2013,41(12):168-170.
- [4] Ma X,Jang R,Chang P R,et al.Fabrication and characterization of citric acid-modified starch nanoparticles/plasticized-starch composites[J].Biomacromolecules,2008,9(11):3314-3320.
- [5] Hu X,Du Y,Tang Y,et al.Solubility and property of chitin in NaOH/urea aqueous solution[J].Carbohydrate Polymers,2007,70(4):451-458.
- [6] 黎演明,李秉正,潘丽霞,等.硅烷化改性木薯淀粉/聚碳酸亚丙酯共混膜的结构及耐水性[J].高分子材料科学与工程,2014,30(12):65-69.

收稿日期:2017-11-23

修稿日期:2019-01-26

(上接第 62 页)

- [4] Rasal R M,Janorkar A V,Hirt D E,et al.Poly (lactic acid) modifications[J].Progress in Polymer Science,2010,35(3):338-356.
- [5] Balakrishnan H,Hassan A,Wahit M U,et al.Novel toughened polylactic acid nanocomposite:mechanical,thermal and morphological properties[J].Materials and Design,2010,31(7):3289-3298.
- [6] Ployetchara N,Suppakul P,Atong D,et al.Blend of polypropylene/poly(lactic acid) for medical packaging application: physicochemical, thermal, mechanical, and barrier properties [J].Energy Procedia,2014,56(56):201-210.
- [7] Zhou Y,Lei L,Yang B,et al.Preparation of PLA-based nanocomposites modified by nano-attapulgit with good toughness-strength balance[J].Polymer Testing,2017,60(6):78-83.

- [8] Geyter N D,Morent R.Plasma modification of polylactic acid in a medium pressure DBD[J].Surface & Coatings Technology,2010,204(20):3272-3279.
- [9] Bhardwaj R,Mohanty A K.Modification of brittle polylactide by novel hyperbranched polymer-based nanostructures[J].Biomacromolecules,2007,8(8):2476-2484.
- [10] Gutierrez-Villarreal M H,Ulloa-Hinojosa M G,Gaona-Lozano J G.Surface functionalization of poly (lactic acid) Film by UV-photografting of N-vinylpyrrolidone[J].Journal of Applied Polymer Science,2008,110(1):163-169.
- [11] Pal A K,Katiyar V.Thermal degradation behaviour of nano-amphiphilic chitosan dispersed poly (lactic acid) bionanocomposite films[J].International Journal Biological Macromolecules,2017,9(5):1267-1279.

收稿日期:2018-10-22