http://pmse.scu.edu.cn

3种凝胶结构对天然橡胶塑炼特性的影响

谷丰收[1,2]，张福全[2]，林宏图[2]，王兵兵[2]，李高荣[2]，廖建和[1]，廖禄生[2,3]

（1. 海南大学 材料科学与工程学院，海南 海口 570288；2. 中国热带农业科学院农产品加工研究所 广东省天然橡胶加工重点实验室，广东 湛江 524001；3. 海南省天然橡胶加工重点实验室，广东 湛江 524001）

摘要：天然橡胶（NR）加工过程中的熟化作用及后续的贮存硬化会导致橡胶烃分子链端基或异常基团与非胶组分形成交联结构产生凝胶。按照凝胶产生的3个主要阶段，可以将凝胶分为胶乳熟化凝胶、凝块熟化凝胶和贮存硬化凝胶，分别制备了含胶乳熟化凝胶的生胶（NR-L）、含凝块熟化凝胶的生胶（NR-C）和含贮存硬化凝胶的生胶（NR-S），研究了凝胶结构的形成方式与NR性能之间的联系。塑炼特性结果表明，门尼黏度和凝胶含量在塑炼时间2 min内快速下降，但NR-L的下降速率要明显慢于NR-C和NR-S，塑炼结束后也保持了更高的门尼黏度值和凝胶含量，说明凝胶网络结构的强度不同，NR-L的网络结构强度更高；氮含量方面，NR-L最高，NR-C最低，酯基含量方面，NR-L最高，NR-S最低。温度扫描应力松弛试验结果表明，NR-L的网络结构主要是由磷脂为枝化点的天然网络组成，NR-S的网络结构主要由以蛋白质为枝化点的天然网络组成。同时，以磷脂作为枝化点的天然网络强度高于以蛋白质作为枝化点的天然网络。

关键词：天然橡胶；凝胶结构；天然网络；塑炼特性

中图分类号：TQ332 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）09-0086-06

天然橡胶（NR）特有的应变诱导结晶特性赋予其高抗冲击、耐撕裂和耐疲劳等优异的力学性能，使其在武器装备、航空轮胎和轨道交通减振等军民高端领域具有不可替代性[1~3]。与NR相比，合成橡胶虽然分子主链亦是聚异戊二烯，但在力学性能方面却远逊于NR，这是由于NR中除了95%的橡胶烃主链结构外，还含有约5%的非胶组分[4]，这些非胶组分会在橡胶加工、熟化和储存等过程中，与NR分子链的功能端基相互作用，形成具有支化和完全封闭拓扑的复杂网络结构[5]，这种“天然形成的网络”也被称作凝胶。目前已经证实，凝胶的存在是NR区别于合成橡胶具有应变诱导结晶行为从而具备自补强特性的关键[6]。

凝胶的形成机制较为复杂，按照凝胶形成的3个主要阶段，即胶乳熟化、凝块熟化和贮存硬化，可以将凝胶分为3种：胶乳熟化凝胶[6]、凝块熟化凝胶[7]和贮存硬化凝胶[8]。随着加工时长的延长，3种凝胶的含量都出现了进一步提高的现象。由于3种凝胶发生交联反应的环境不同，涉及不同的形成机理：胶乳熟化凝胶是在胶乳橡胶粒子中发生的交联反应，凝块熟化凝胶涉及凝块中细菌与酶等复杂的生物作用，贮存硬化凝胶则是由脱水缩合导致的。目前，国内外对凝胶形成机理的研究较多。但是，对3种凝胶结构特性的差异及其对后续加工和性能的影响尚不清楚。可以预期，3种凝胶不同的交联点组成和结构会对其松散度、塑炼特性和动态黏弹性等方面产生影响[9~11]，探明这种关系有助于进一步认识NR中的凝胶。

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0177
收稿日期：2023-03-21
基金项目：国家重点研发计划(2022YFD2301203)；广东省重点领域研发计划项目（2020B020217001）；现代农业产业技术体系建设专项资金资助（CARS-33-JG2）；中央级公益性科研院所基本科研业务费专项（1630122022006）
通讯联系人：廖建和，主要从事天然橡胶基础与应用技术研究，E-mail: jhlhn@sina.com；
廖禄生，主要从事天然橡胶高性能化加工研究，E-mail: lsliao@qq.com

本文按照凝胶形成的3个主要阶段,制备了分别含有3种凝胶的天然橡胶生胶,即采用贮存3个月的氨保存鲜胶乳制备干胶膜,得到胶乳熟化生胶;采用自然凝固的凝块熟化21 d制备干胶,得到凝块熟化生胶;采用全乳标准胶加速贮存48 h,得到贮存硬化生胶,分析了不同形成机理下凝胶的组成成分、微介观结构及塑炼特性。同时,通过调控3种凝胶的加工时间,控制凝胶在同一含量,研究了3种凝胶结构的理化性能。

1　实验部分

1.1　试剂与仪器

鲜胶乳:广东农垦胜利农场,橡胶树品种为热研7-33-97,0.2%氨保存;甲酸(分析纯)、甲苯(分析纯)、四氢呋喃(HPLC级):阿拉丁生化科技有限公司。

华莱士快速塑性:P14型,英国华莱士公司;高速冷冻离心机:CR21N型,日本Hitachi公司;凝胶渗透色谱仪:Aglient 1260 infinity II,美国安捷伦公司;全自动凯氏定氮仪:NKD-6260型,上海祎鸿分析仪器有限公司;双辊开炼机:KY-3220D-160型,东莞市开研机械科技有限公司;门尼黏度仪:MV-3000型,高铁检测仪器有限公司;傅里叶变换红外光谱仪:Tensor 27型,德国布鲁克公司。

1.2　试样制备

1.2.1　对照样制备:将新鲜采集的鲜胶乳用400目筛网过滤,分装到20 L的塑料容器中,按鲜胶乳质量的2%加入0.4%(质量分数)的甲酸,混合均匀后常温凝固熟化16 h,凝固后的胶块经过压绉、造粒、83 ℃干燥8 h制得样品,编号记为NR-WF。

1.2.2　含胶乳熟化凝胶样品的制备:将新鲜采集的鲜胶乳用400目筛网过滤,补氨至0.7%(质量分数),然后在阴凉处室温存放80 d,铺膜制得样品,编号记为NR-L。

1.2.3　含凝块熟化凝胶样品的制备:将新鲜采集的鲜胶乳用400目筛网过滤,分装在20 L的塑料盆中,用2%甲酸中和鲜胶乳中的氨,自然凝固3 d,然后将凝块取出,切成10 cm×10 cm×10 cm胶块堆积在箩筐中,盖上帆布在阴凉通风处堆积熟化21 d,最后经压绉、造粒、83 ℃干燥8 h制得样品,编号记为NR-C。

1.2.4　含贮存硬化凝胶样品的制备:参考国标GB/T 18013-2008,将样品NR-WF胶样放置在装有五氧化二磷的干燥器中抽真空,然后将干燥器放入温度恒定在60 ℃的电热烘箱内48 h,取出冷却至室温制得样品,编号记为NR-S。

1.3　测试与表征

1.3.1　塑性初值测定:按照国标GB/T 3510-2006测试。

1.3.2　门尼黏度值测定:按照国标GB/T 1232.1-2016,采用大转子,测试条件按"应在(100.0±0.5) ℃进行4 min"执行。

1.3.3　氮含量测定:参考国标GB/T 8088-2008,采用全自动凯氏定氮仪测试。

1.3.4　凝胶含量测定:参考国标GB/T 37498-2019,溶剂采用四氢呋喃,离心条件为转速8000 r/min,离心时间6 h。

1.3.5　相对分子质量大小及分布测定:参考ISO 16564标准,采用凝胶含量测试的上清液,并用高效液相色谱级四氢呋喃稀释至原上清浓度的30%,测试温度40 ℃,流速1.0 mL/min。

1.3.6　酯含量测定:采用开炼机将样品过辊10次均匀化并调节厚度至1 mm,采用傅里叶变换红外光谱测试,衰减全反射模式(ATR),以硬脂酸甲酯与合成聚异戊二烯作为标样建立标准曲线,酯含量(Y)由1739 cm^{-1}和1664 cm^{-1}的吸光度(A)之比带入标准曲线得出,即:$Y=196.23\times A_{1739}/A_{1664}+5.4$。

1.3.7　应力松弛测试:采用Q800型动态力学热分析仪(DMA,美国TA公司),长条状样品尺寸为20 mm×5 mm×5 mm,测试条件为50%应变、23 ℃保持2 h,随后以2 ℃/min的速率升温,测试23~140 ℃的松弛模量($E(T)$)。最后,$E(T)$通过对温度(T)求导计算样品的松弛谱$H(T)$,计算公式如式(1)[12]

$$H(T)=-T\left(\frac{\mathrm{d}E(T)}{\mathrm{d}T}\right)_{v=\mathrm{const}} \tag{1}$$

2　结果与讨论

2.1　生胶结构参数及非胶组分含量

NR-L,NR-C和NR-S这3组样品的差异在于凝胶结构的形成机理不同。NR-L样品中的凝胶结构

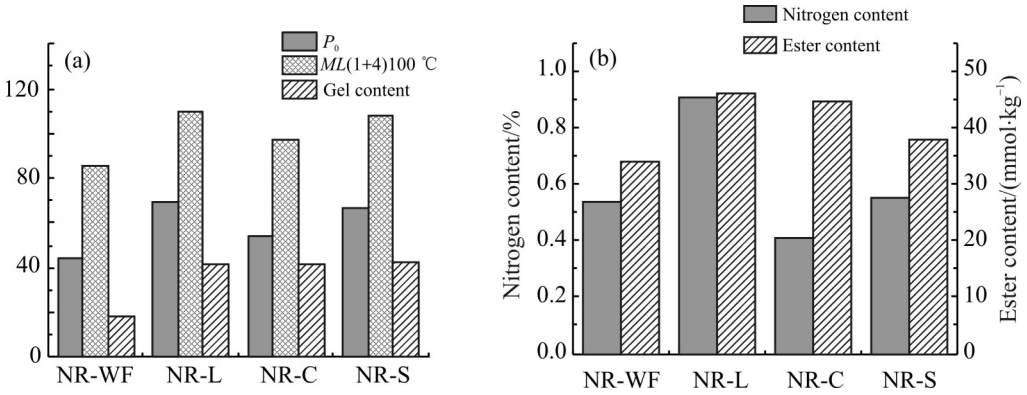


Fig. 1 Physical and chemical properties of raw rubbers: (a) structural parameters of raw rubber; (b) nitrogen content and ester content of raw rubber

Tab. 1 Molecular weight of raw rubbers

Item	NR-WF	NR-L	NR-C	NR-S
$M_w\times10^{-4}$	118.8	138.2	143.3	135.9
$M_n\times10^{-4}$	15.5	20.7	20.6	20.3
M_w/M_n	7.7	6.8	7.0	6.9

主要是鲜胶乳在长时间停放过程中形成的，NR-C样品中的凝胶是在长时间熟化工艺过程中，借助微生物的新陈代谢作用形成，而NR-S样品中的凝胶是在生胶加速贮存过程中形成的。同时，在3组样品的制备过程中，通过定期测量鲜胶乳铺膜后的凝胶含量，监测凝胶含量随存放时间的变化情况，待3组样品的凝胶含量处于相同水平时进行生胶制备，以讨论凝胶结构的形成方式而非数量对NR性能的影响。Fig.1为3组生胶样品的理化性质测试结果，Fig.1(a)为生胶的结构参数，Fig.1(b)为重要非胶组分氮含量和酯类物质含量的测试结果。可以看出：(1) 与NR-WF相比，3种生胶的凝胶含量明显提高，从21.9%提高至40%左右；而3种生胶的凝胶含量处于同一水平，说明3种方式的熟化（胶乳熟化、凝块熟化、贮存硬化）均发生了充分的分子链交联；(2) 3种生胶的塑性初值和门尼黏度较NR-WF显著提高，但样品间的提高幅度不同，NR-L最大，NR-S其次，NR-C最低，这说明虽然3种生胶的凝胶含量处于同一水平，但生胶网络结构强度不同，这可能是因为3种凝胶的交联点组成和结构不同；(3) 氮含量方面，NR-L最高，NR-S其次（与NR-WF一致），NR-C最低，这是因为NR-WF在加工过程中进行破碎和水洗，使得胶乳中的水溶性蛋白流失，氮含量降低；NR-L是通过胶乳铺膜制备，并且鲜胶乳自收集到铺膜前一直在氨的碱性条件下保存，抑制了微生物的分解，含氮物质全部被保留在生胶中；而NR-C的氮含量最低，与其长时间的熟化工艺有关，因为非胶组分在长时间的熟化过程中受微生物作用发生了分解，使得氮含量明显降低。类脂物是NR的重要非胶组分，对NR的结构和性能有重要影响[13]。采用FT-IR法分析了3组生胶样品的酯含量[14]，可以看出，NR-WF的酯基含量最低，NR-L的含量最高（与NR-C接近）。

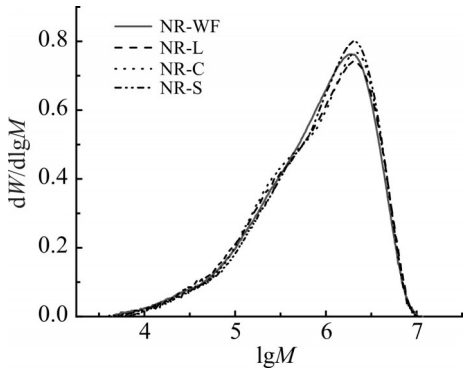


Fig. 2 Molecular weight distribution of raw rubbers

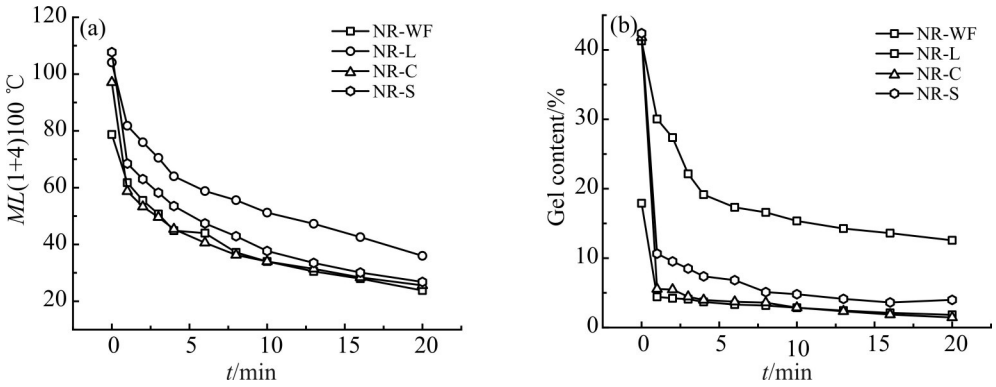


Fig. 3 Mastication properties of natural rubber: (a) Mooney viscosity versus time; (b) gel content versus time

Fig.2 和 Tab.1 是样品的相对分子质量大小及分布结果。可见,NR-C 的重均分子量最高,NR-L 次之,NR-S 最低,但均高于 NR-WF;数均分子量方面,NR-C,NR-L 和 NR-S 接近,也均高于 NR-WF,这可能是由于非胶组分的作用,将一部分线型小分子链连接起来,形成了三维结构的大分子链;NR-WF 的分子量分布指数最大,NR-C,NR-L 和 NR-S 接近。

2.2　塑炼特性研究

为了研究上述生胶结构参数和氮含量、酯基含量产生变化的原因,进一步开展了含 3 种凝胶结构生胶的塑炼特性。塑炼特性是采用开放式炼胶机,将生胶样品在 67 ℃的辊筒温度下进行塑炼并间隔一定时间取样,测试不同塑炼时间下样品的门尼黏度和凝胶含量。Fig.3 为门尼黏度和凝胶含量随塑炼时间的关系曲线。可以看出:(1) 门尼黏度在塑炼时间 2 min 内发生快速下降,NR-L 的下降速率要明显慢于 NR-C 和 NR-S,在结束时也保持了更高的门尼黏度值;(2) 凝胶含量在塑炼起始阶段也发生快速下降,而且 NR-L 在结束时仍具有更高的凝胶含量,达到 10%~13% 左右,而 NR-C 和 NR-S 为 1%~3% 左右。这表明,含 3 种凝胶结构的生胶,虽然凝胶含量处于同等水平,但是凝胶网络结构的强度存在差异,可能与 3 种凝胶结构中蛋白质和脂类物质的含量差异导致网络结构形成了不同的化学键种类和连接方式有关。

2.3　应力松弛分析

为了进一步探讨 3 种凝胶结构在化学键类型和基团含量等方面的差异,进一步开展了温度扫描应力松弛实验[15],通过计算弛豫值来反应天然生胶间性能的差异。通常,弛豫峰的面积和高度反应的是网络结构对初始应力的贡献程度,因此,可以通过弛豫峰出现的温度及面积来反应天然生胶变形过程中内部网络结构的破坏过程。与此同时,橡胶在热分解过程中应力与弛豫值 $H(T)$ 呈良好的负相关,即应力下降的越多,弛豫值 $H(T)$ 越大,而弛豫峰出现的温度则主要反应的是橡胶中不同的网络结构。其中,40～100 ℃的温度区间反应的是由蛋白质与磷脂等非胶组分与橡胶分子链上 ω 和 α 端基相互作用形成的物理网络结构。

Fig.4(a)为样品在 23 ℃,50% 应变下应力随温度的变化规律,为了进一步探讨样品应力松弛过程中应力与温度的变化,采用弛豫值来反映材料的性能(Fig.4(b)所示)。从图中可以发现:4 组样品在 0~120 ℃的区间内,都出现了 2 个松弛峰,以温度区间来划分,左松弛峰主要发生在 20~50 ℃之间,反映的是蛋白质与 ω 端基形成的网络,而右松弛峰主要发生在 60~90 ℃之间,反映的是磷脂与 α 端基形成的网络。与此同时,还可以发现,4 组样品的松弛峰存在显著差异,对于 20~50 ℃的左松弛峰而言,从强度来看,NR-L 的高度最低,而 NR-C 的高度略高于 NR-L,但仍低于 NR-WF,而 NR-S 的松弛峰显著高于其他样品,这说明在 ω 端基与蛋白质的作用力方面,NR-S 要显著强于其余样品。对于 NR-S 而言,与 NR-WF 相比,由于加速贮存反应作用,天然网络结构化会进一步加强,这是由脱水缩合导致的[11],而对于 NR-C 而言,与 NR-WF 相比,其经历了长时间的微生物熟

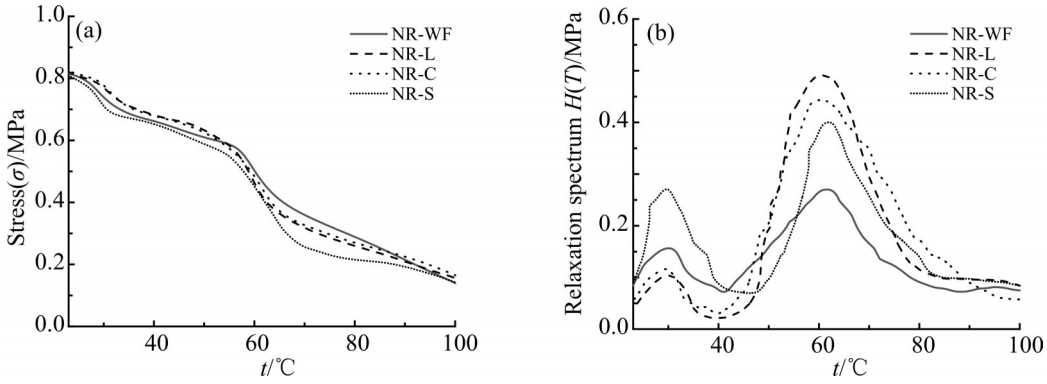


Fig. 4 Stress relaxation behavior and relaxation spectrum *H*(*T*) of rubber: (a) stress relaxation behavior; (b) relaxation spectrum *H*(*T*)

化过程，蛋白质等非胶组分在微生物作用下发生了分解，使得能与ω端基发生作用的蛋白质数量下降，因此，松弛峰出现了降低，而蛋白质含量与松弛峰的高度成正相关，与已有报道一致[16]。对于NR-L而言，与NR-WF相比，其松弛峰的面积出现了更大幅度的降低，这说明，NR-L中蛋白质对网络结构的贡献有限。

从60~90 ℃的右松弛峰中可以看出，对于NR-S而言，其松弛峰仍高于NR-WF，说明磷脂与α端基的作用也会在脱水缩合过程中进一步加强，这也与已有结果一致[16]。对于NR-C而言，其松弛峰出现了明显的提高，提高程度甚至高于NR-S带来的贡献，这主要是因为，天然网络结构在熟化过程中受微生物的作用进一步结构化[17]，这也与其凝胶含量显著提高的结果相一致。同时，与NR-S和NR-C相比，NR-L相较于NR-WF的提高幅度更大，说明NR-L中的天然网络结构主要来源于磷脂与α端基的相互作用，而非ω端基和蛋白质的作用。

3 结论

根据天然橡胶中凝胶形成的阶段，可以将凝胶分为3种类型：胶乳熟化凝胶、凝块熟化凝胶和贮存硬化凝胶，分别含3种类型凝胶的生胶的网络结构和塑炼特性存在显著差异，主要体现在以下两方面。

（1）稳定性和塑炼耐受性：与NR-S和NR-C相比，NR-L在塑炼过程中始终保持更高的门尼黏度值和凝胶含量，说明NR-L的凝胶网络结构更加稳固，难以被机械塑炼破坏。

（2）网络结构和强度差异：NR-L的网络结构主要由磷脂作为枝化点的天然网络组成，NR-S的网络结构主要由以蛋白质作为枝化点的天然网络组成，同时，以磷脂作为枝化点的天然网络强度高于以蛋白质作为枝化点的天然网络。

通过控制磷脂和蛋白质在橡胶网络中的作用，可以调节橡胶的稳定性和加工性能。这一发现对未来开发高性能橡胶材料具有重要启发意义。

参考文献：

[1] 王心怡. 全球及中国天然橡胶生产时空变化研究及其影响因素分析[J]. 中国热带农业, 2024(3):70-75.
Wang X Y. A Study on Spatio- temporal changes in global and Chinese natural rubber production and analysis of influencing factors[J]. China Tropical Agriculture, 2024(3):70-75.

[2] 王文博, 赵晓健, 雷宇, 等. 天然橡胶在减震降噪领域的研究进展[J]. 聚酯工业, 2024, 37(4):66-69.
Wang W B, Zhao X J, Lei Y, *et al*. Research progress of natural rubber in the field of shock absorption and noise reduction[J]. Polyester Industry, 2024, 37(4):66-69.

[3] Trabelsi S, Albouy P A, Rault J. Crystallization and melting processes in vulcanized stretched natural rubber[J]. Macromolecules, 2003, 36:7624-7639.

[4] Lehman N, Tuljittraporn A, Songtipya L, *et al*. Influence of non-rubber components on the properties of unvulcanized natural rubber from different clones[J]. Polymers, 2022, 14: 1759-1763.

[5] Chollakup R S W. New approach on structure- property relationships of stabilized natural rubbers[J]. Journal of Polymer Research, 2019, 26: 31-45.

[6] Nun- anan P, Wisunthorn S, Pichaiyut S, *et al*. Influence of nonrubber components on properties of unvulcanized natural rubber[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2020, 31: 44-59.

[7] 陈国靖, 王兵兵, 林宏图, 等. 熟化过程中结构与组分的变化对天然橡胶性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(11): 41-48.

Chen G J, Wang B B, Lin H T, *et al*. Effect of structural and component changes on properties of natural rubber during maturation[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(11): 41-48.

[8] Ngolemasango F, Ehabe E E, Aymard C, *et al*. Role of short polyisoprene chains in storage hardening of natural rubber[J]. Polymer International, 2010, 52:1365-1369.

[9] Amerik A Y, Martirosyan Y T, Martirosyan L Y, *et al*. Molecular genetic analysis of natural rubber biosynthesis[J]. Russian Journal of Plant Physiology, 2021, 68: 31-45.

[10] Rolere S, Char C, Taulemesse J M, *et al*. The majority of minerals present in natural rubber are associated with the macrogel: an ICP-MS and SEM/EDX investigation[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133: 424-431.

[11] Rolere S, Bottier C, Vaysse L, *et al*. Characterisation of macrogel composition from industrial natural rubber samples: influence of proteins on the macrogel crosslink density[J]. eXPRESS Polymer Letters, 2016, 10: 408-419.

[12] Nie Y, Wang B, Huang G, *et al*. Relationship between the material properties and fatigue crack- growth characteristics of natural rubber filled with different carbon blacks[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 117: 3441-3447.

[13] He S M, Zhang F Q, Liu S L, *et al*. Influence of sizes of rubber particles in latex on mechanical properties of natural rubber filled with carbon black[J]. Polymer, 2022, 261: 125393-1225412.

[14] Vennemann N, Wu M, Heinz M. Thermoelastic properties and relaxation behavior of S- SBR/silica vulcanizates[J]. Rubber World, 2012, 246: 18-23.

[15] Nakaramontri Y, Kummerlöwe C, Vennemann N, *et al*. Electron tunneling in carbon nanotubes and carbon black hybrid filler-filled natural rubber composites: influence of non- rubber components[J]. Polymer Composites, 2018, 39: 1237-1250.

[16] Chen G J, Wang B B, Lin H T, *et al*. Effect of nonisoprene degradation and naturally occurring network during maturation on the properties of natural rubber[J]. Polymers, 2022, 14: 228-237.

[17] Nun- anan P, Wisunthorn S, Pichaiyut S, *et al*. Influence of alkaline treatment and acetone extraction of natural rubber matrix on properties of carbon black filled natural rubber vulcanizates[J]. Polymer Testing, 2020, 89: 106623-106634.

Effect of Three Gel Structures on the Mastication Properties of Natural Rubber

Fengshou Gu[1,2], Fuquan Zhang[2], Hongtu Lin[2], Bingbing Wang[2], Gaorong Li[2], Jianhe Liao[1], Lusheng Liao[2,3]

(*1. School of Materials Science and Engineering, Hainan University, Haikou 570288, China; 2. Agricultural Products Processing Research Institute of Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Guangdong Provincial Key Laboratory of Natural Rubber Processing, Zhanjiang 524001, China 3. Hainan Provincial Key Laboratory of Natural Rubber Processing, Zhanjiang 524001, China*)

ABSTRACT: The curing effect and subsequent storage hardening during the processing of natural rubber (NR) will cause the end groups or abnormal groups of rubber hydrocarbon molecules to form cross-linked structures with the non-adhesive components to produce gels. According to the three main stages of gel production, the gels can be divided into latex ripening gel, clot curing gel and storage hardening gel, and raw rubber containing latex curing gel (NR-L), raw rubber containing curing gel (NR-C) and raw rubber containing storage hardening gel (NR-S) were prepared. The results show that the Mooney viscosity and gel content decreas rapidly within 2 min of mastication time, but the decline rate of NR-L is significantly slower than that of NR-C and NR-S, and the Mooney viscosity and gel content are also maintained at the end point, indicating that the strength of gel network structure is different, and the strength of the network structure of NR-L is higher. In terms of nitrogen content, NR-L is the highest, NR- C is the lowest, ester content, NR- L is the highest, NR- S is the lowest, and further temperature scanning stress relaxation test results show that the network structure of NR-L is mainly composed of the natural network of phospholipids as branching point, and the network structure of NR-S is mainly composed of the natural network with protein as branching point, and the natural network strength with phospholipid as branching point is higher than that of the natural network with protein as branching point.

Keywords: natural rubber; gel structure; natural network; mastication properties