http://pmse.scu.edu.cn

凝固方式对天然橡胶脂肪酸含量及性能的影响

柯栋斌[1,2]，王兵兵[1,2]，林宏图[2]，张福全[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：脂肪酸是天然橡胶（NR）中重要的非胶组分之一。文中通过2种品系（热研73397和IAN873）、3种凝固方式（甲酸凝固、硫酸凝固、自然凝固）和2种标准胶工艺(全乳标准胶工艺(WF)、凝胶标准胶工艺(TSR))制备样品，研究了凝固方式对天然橡胶中脂肪酸含量的影响，探明脂肪酸含量变异性对NR力学性能的影响。结果表明，凝固方式会对非胶组分带来明显影响，其中硫酸凝固方式下样品脂肪酸含量保持效果最佳，而自然凝固方式下样品的下降幅度最为明显。在力学性能方面，在WF工艺下，非胶组分的适当降解有利于硫化反应的进行，这对应于自然凝固方式硫化胶具有最高的力学性能，而硫酸凝固的力学性能最低；在TSR工艺下，随熟化时间的延长，自然凝固硫化胶的力学性能降低。相同工艺下，IAN 873品系的重均分子量和凝胶含量均高于热研73397，而经过凝块熟化后甲酸和自然凝固样品的凝胶含量均不同程度的增加，但硫酸凝固的凝胶含量几乎没有变化，其TSR工艺样品的凝胶含量最低，这说明硫酸凝固阻碍了熟化过程中橡胶分子链发生结构化。

关键词：天然橡胶；凝固方式；非胶组分；脂肪酸；力学性能

中图分类号：TQ332 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）09-0108-10

天然橡胶（NR）主要产自巴西三叶橡胶树，其成分由约94%橡胶烃和6%的非胶组分（蛋白质、脂质、金属离子等）共同组成[1]，具有低生热、抗冲击、高弹性、高强度和自补强等优异的使用性能，应用于轮胎和减震行业中。但是，天然橡胶也存在质量一致性差的缺点，这将导致其橡胶制品的加工成本增加、使用危险性提高。NR的非胶组分是引起质量可变性的关键因素，不仅与橡胶树自身的生物合成有关，还受鲜胶乳后续加工处理影响[2]。因此，天然橡胶行业的专家和学者们根据产品需求，针对灰分、杂质、氮含量、丙酮抽提物、水溶物、金属离子含量等提出了行业规范和技术标准，形成了较为完善的加工生产体系。然而，游离脂肪酸作为NR非胶组分的重要组成之一，既可作为成核剂促进NR低温冷冻结晶，还可以作为增塑剂或者活化剂参与天然橡胶的硫化交联反应，但国内却缺乏相应的规范和理论基础以指导NR生产加工。

同时，据调研发现，脂肪酸含量指标最初是由米其林轮胎公司提出。米其林轮胎公司曾向泰国橡胶局报告反映泰国东北部生产的NR普遍存在脂肪酸超标的情况（尤其在雨季），从而引起广泛重视。随后，米其林、固特异、韩泰等轮胎公司均对橡胶加工厂（包括我国“走出去”NR加工企业广垦橡胶集团等）提出脂肪酸含量指标控制要求。经了解，泰国东北部的胶农在雨季习惯使用硫酸凝固生产杯凝胶，而主要轮胎制造商均表示添加硫酸会降低轮胎质量。因此，泰国的有些橡胶加工厂已对添加硫酸的杯凝胶原料进行降价警告，并极力鼓励胶农不用硫

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0178
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

酸而用甲酸凝固。研究表明[3,4],硫酸凝固确实会导致NR硫化胶的模量和胎面配方的老化性能明显下降。然而,控制脂肪酸含量指标是否与禁止杯凝胶采用硫酸凝固有关,还有待进一步研究。综上,脂肪酸对NR性能具有重要影响。因此讨论凝固方式对脂肪酸含量的影响,及进一步脂肪酸含量对NR结构与性能的影响作出相关研究具有重要意义。

本文拟采用广东垦区2个主栽橡胶树品系(分子量呈双峰分布的7-33-97品系和近似单峰分布的873品系)进行研究,通过3种不同凝固方式(甲酸、硫酸、自然凝固)和2种不同加工工艺(全乳标准胶工艺(WF)、凝胶标准胶工艺(TSR))制备样品,研究凝固方式对天然橡胶中脂肪酸含量的影响,探明脂肪酸含量变异性对NR分子结构和力学性能的影响。同时,本文的研究也将确定米其林提出脂肪酸含量指标的实际意义,为国内进一步提出脂肪酸含量控制指标提供理论依据,为优化高性能NR的生产加工提供指导思路。

1　实验部分

1.1　试剂与仪器

甲酸(分析纯)、硫酸(分析纯)、甲苯(分析纯)、四氢呋喃(HPLC级):上海阿拉丁生化科技有限公司;硫化助剂氧化锌(ZnO)、硬脂酸(SA)、硫磺(S)和促进剂NS(TBBS):西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司;热研73397品系:团结农场帮田队,2008~2009年定植,5天1刀,不刺激,氨含0.1%,干胶含量32.68%;IAN873品系:胜利农场大坑队,定植于1992年,4天1刀,3%乙烯利,每个月刺激3次,取样时为刺激后第1刀,氨含0.14%,干胶含量33.66%。

10 L密炼机:东莞利拿实业有限公司;凝胶渗透色谱仪:PL220型,美国安捷伦公司。

1.2　试样制备

本文所用的新鲜胶乳由广东省高州市农垦集团公司提供,品系为热研73397及IAN873。同一品系胶乳皆为同一天采集,采用80目滤网过滤。为保持一致,鲜胶乳均不稀释,采用原浓度凝固。对于热研73397品系,首先根据凝固方式,分别制备甲酸凝固、硫酸凝固和自然凝固3组样品。随后,根据熟化调控时间,将每组凝固后的样品进一步区分为WF胶工艺(凝固后只进行短时间的隔夜熟化)和TSR胶工艺(凝固后先进行短时间的隔夜熟化,再进行为期21 d的长期熟化)2类,故共计6个样品。IAN873品系执行相同的上述工作。此外,用于熟化21 d的凝块在熟化前需切割成小块(尺寸约10 cm×10 cm×10 cm),再进行堆积熟化。12个样品的具体制备流程如下:

1.2.1　WF胶工艺(甲酸凝固):向过滤后的鲜胶乳中加入2%甲酸并将pH调节至5.2,随后于室温过夜熟化18 h。将凝固后凝块进行压薄、水洗、绉片、造粒处理,最后采用83 ℃热风干燥,得到天然生胶。同时,根据过滤胶乳的品系(热研73397和IAN873品系),将制备的天然生胶样品分别标记为WF-F-73397和WF-F-873。

1.2.2　WF胶工艺(硫酸凝固):向过滤后的鲜胶乳中加入1%硫酸并将pH调节至5.2,随后于室温过夜熟化18 h。将凝固后凝块进行压薄、水洗、绉片、造粒处理,最后采用83 ℃热风干燥,得到天然生胶。同时,根据过滤胶乳的品系,将制备的天然生胶样品分别标记为WF-S-73397和WF-S-873。

1.2.3　WF胶工艺(自然凝固):向过滤后的鲜胶乳中加入1%硫酸并将pH调节至7.0,随后于室温过夜凝固3天。将凝固后凝块进行压薄、水洗、绉片、造粒处理,最后采用83 ℃热风干燥,得到天然生胶。同时,根据过滤胶乳的品系,将制备的天然生胶样品分别标记为WF-N-73397和WF-N-873。

1.2.4　TSR胶工艺(甲酸凝固+凝块熟化21 d):向过滤后的鲜胶乳中加入2%甲酸并将pH调节至5.2,随后于室温过夜凝固熟化18 h。将凝固后的凝块,切成约10 cm×10 cm×10 cm的小凝块。将小凝块堆积在箩筐中,盖上帆布在阴凉处停放熟化调控21 d。最后将凝块取出进行压薄、水洗、绉片、造粒处理,最后采用83 ℃进行热风干燥,得到天然生胶。根据过滤胶乳的品系,将制备的天然生胶样品分别标记为TSR-F-73397,TSR-F-873。

1.2.5　TSR胶工艺(硫酸凝固+凝块熟化21 d):向过滤后的鲜胶乳中加入0.1%的氨水混匀,并加入1%硫酸调节pH至5.2,随后于室温过夜凝固熟化18 h。将凝固后的凝块切成约10 cm×10 cm×10 cm的小凝块。将小凝块堆积在箩筐中,盖上帆布在阴凉处停放熟化调控21 d。调控完成后将凝块取出进行压薄、水洗、绉片、造粒处理,最后采用83 ℃进行热风干燥,得到天然生胶。根据过滤胶乳的品系,将制备

的天然生胶样品分别标记为TSR-S-73397和TSR-S-873。

1.2.6 TSR胶工艺(自然凝固+凝块熟化21 d):向过滤后的鲜胶乳中加0.1%的氨水混匀,并加入2%甲酸将pH中和至7.0,随后于室温过夜凝固熟化3 d。将凝固后的凝块取出、切成不大于10 cm×10 cm×10 cm的小凝块,将小凝块堆积在箩筐中,盖上帆布在阴凉处停放21 d。调控完成后将凝块取出进行压薄、水洗、绉片、造粒处理,最后采用83 ℃进行热风干燥,得到天然生胶。根据过滤胶乳的品系,将制备的天然生胶样品分别标记为TSR-N-73397和TSR-N-873。

1.3 测试与表征

1.3.1 生胶指标测试:ISO 2007标准(包括国标准GB/T 3510-2006和GB/T 3517-2014)被用来测定塑性初值和塑性保持率,使用P14型华莱士快速塑性测试仪(英国华莱士公司)进行检测。测定氮含量应遵循国标GB/T 8088-2008,并使用NKD-6260型全自动凯氏定氮仪(上海祎鸿分析仪器有限公司)进行检测。

凝胶含量的测定:参照ISO 1166标准,使用四氢呋喃作为溶剂。将天然生胶(质量记为m_0)加入30 mL四氢呋喃溶剂,在避光条件下溶解20 h,随后使用CR21G型高速冷冻离心机(日本Hitachi公司)以8000 r/h的转速离心6 h。将离心后的上清液收集起来,取出底层的凝胶部分进行干燥,然后称量其质量(质量记为m)。凝胶含量(w)计算公式为

$$w = \frac{m}{m_0} \tag{1}$$

脂肪酸的测定:首先将3 g样品与55 mL甲醇/甲苯溶液、1 mL内标十五烷酸溶液和10滴H_2SO_4混合后,在75 ℃反应抽提18 h,制备得到甲酯化溶液。下一步,将10 mL饱和碳酸氢钠溶液和20 mL二氯甲烷依次加入甲酯化溶液中进行萃取,再将萃取液用二氯甲烷稀释至50 mL。将稀释后的萃取液通过0.45 μm的有机相过滤膜过滤,并倒入气相色谱专用试剂瓶中备用。最后,使用安捷伦7890A型气相色谱仪对滤液进行分析,利用不同链长的脂肪酸标准品进行色谱柱的校正。测试过程中,首先将温度从150 ℃以2 ℃/min的速度升温至210 ℃,随后保持该温度2 min。然后以50 ℃/min的升温速度继续升温至230 ℃,保温5 min。利用仪器配套的软件可直接获取不同链长脂肪酸甲酯的保留时间和峰面积。

1.3.2 硫化胶的制备和性能测试:NR混炼胶和硫化胶采用国标GB/T 15340中的TBBS配方及混炼程序,使用KY-3220D-160型双辊开炼机(东莞市开研机械科技有限公司)进行制备。对混炼胶采用MDR-2000E型无转子硫化仪(无锡鑫园电子化工设备有限

Tab. 1 Change of non-rubber component in NR by different coagulation modes

Number of samples	Nitrogen content/%	Myristic acid/%	Palmitic acid/%	Linoleic acid/%	Oleic acid/%	Stearic acid/%	Arachidic acid/%	Total fatty acids/%
WF-F-73397	0.54	0.00	0.12	0.47	0.27	0.26	0.09	1.21
WF-S-73397	0.63	0.00	0.13	0.65	0.33	0.27	0.03	1.41
WF-N-73397	0.51	0.00	0.12	0.42	0.25	0.26	0.06	1.11
WF-F-873	0.43	0.00	0.12	0.21	0.20	0.21	0.25	0.99
WF-S-873	0.48	0.00	0.14	0.43	0.35	0.23	0.05	1.20
WF-N-873	0.40	0.00	0.13	0.17	0.19	0.24	0.23	0.96
TSR-F-73397	0.48	0.00	0.11	0.36	0.25	0.25	0.15	1.12
TSR-S-73397	0.59	0.00	0.11	0.49	0.26	0.25	0.09	1.20
TSR-N-73397	0.40	0.00	0.11	0.15	0.16	0.23	0.13	0.78
TSR-F-873	0.35	0.00	0.11	0.19	0.21	0.21	0.26	0.98
TSR-S-873	0.44	0.00	0.12	0.29	0.26	0.22	0.21	1.10
TSR-N-873	0.28	0.00	0.12	0.07	0.12	0.22	0.30	0.83

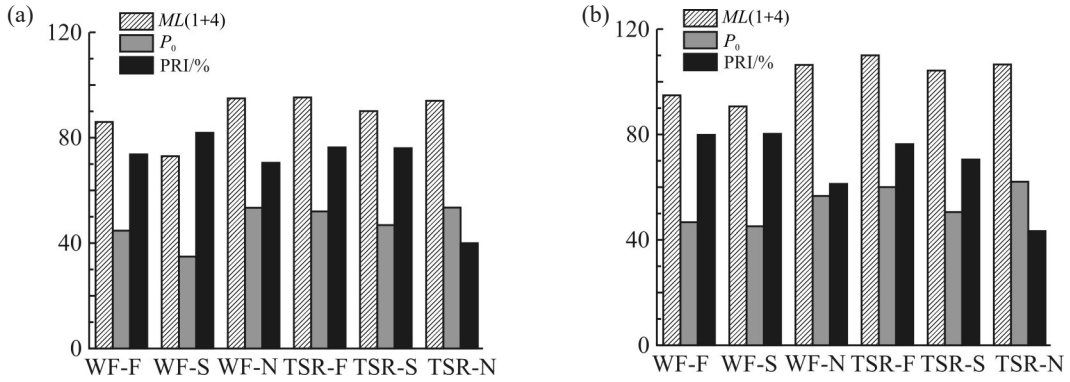


Fig. 1 Physicochemical property of raw rubber
(a): rubber of Clones Reyan73397; (b): rubber of Clones IAN873

公司)测试其硫化特性并得到硫化时间 T_{90},使用300T700型平板硫化仪(南通市海利特橡塑机械有限公司)于143 ℃进行硫化。

硫化胶的力学性能测试遵循ISO 527(国标GB/T 528-2009),使用ETM103C型万能电子试验机(深圳万测试验设备有限公司)测试样品的应力应变行为。

2　结果与分析

2.1　天然生胶的理化性能

Tab.1总结了不同凝固方式、橡胶品系和加工工艺下NR中脂肪酸含量和氮含量的测试结果。可以发现:(1) 对于热研73397品系,硫酸凝固会导致WF工艺样品的脂肪酸含量和氮含量最高,而采用TSR工艺时,与自然凝固相比,甲酸和硫酸凝固均能降低脂肪酸含量的消耗;(2) 对于IAN 873品系,硫酸凝固制备的WF和TSR工艺样品均具有最高的脂肪酸含量和氮含量,甲酸凝固制备的样品次之,自然凝固制备的样品最少。这说明硫酸的存在抑制了微生物的生长繁殖作用[5],相较于甲酸更能使天然生胶中的非胶组分得以保留,而自然凝固过程中的熟化能促进微生物对蛋白质和脂肪酸等营养物质的消耗;(3) 相同品系和凝固方式下,TSR中的脂肪酸总量相较于WF工艺有一定幅度的降低,主要体现在亚油酸和油酸的降低,这是因为油酸和亚油酸是不饱和脂肪酸,含有不饱和双键,不仅是微生物的营养物质,也可与氧气发生氧化反应,从而使其含量降低。

Fig.1反映了不同凝固方式、橡胶品系和加工工艺下NR塑性初值(P_0)、门尼黏度(ML)和塑性保持率(PRI)的变化情况。塑性初值和门尼黏度值反应的是材料抵抗外部变形的能力[6]。对比发现:WF工艺下,无论是热研73397还是873品系,自然凝固制备的NR的塑性初值和门尼黏度值最高,而甲酸凝固的样品次之,硫酸凝固制备的样品最低;TSR工艺下,塑性初值、门尼黏度值和塑性保持率呈现的趋势与WF工艺相同;在相同品系和凝固方式下,TSR相较于WF工艺具有更高的门尼黏度值和塑性初值,但塑性保持率略有下降。门尼黏度值和塑性初值的升高可能与TSR工艺下,凝块熟化21 d的过程中橡胶烃分子链发生结构化有关[7],而塑性保持率的降低是因为在熟化过程中天然橡胶中的天然抗氧化剂(蛋白质、脂质)被氧化消化导致其耐热氧老化的能力降低[8]。

2.2　天然生胶的分子结构

Tab.2总结了不同凝固方式、橡胶品系和加工工艺下NR分子结构的相应参数。可以发现,相同加工工艺和凝固方式下,IAN 873品系制备天然生胶的重均分子量和凝胶含量均比热研73397要高,这是因为NR的分子结构主要是由橡胶树品种自身的生物合成决定[9,10];对比WF工艺,无论是热研73397还是IAN873品系,在相同凝固方式下熟化21 d后制备的天然生胶均具有更高的数均分子量、重均分子量和更窄的分子量分布,这可能是因为凝块在熟化过程中短链橡胶烃分子发生支化交联反应[11],而微生物数量的增加和熟化时间的延长均能促进凝胶结构形成[12,13];在相同品系条件下,对比WF和TSR工艺,发

Tab. 2 Change of gel content and molecular weight in NR by different coagulation modes

Number of samples	Gel content /%	$M_n\times 10^{-5}$	$M_w\times 10^{-5}$	M_w/M_n
WF-F-73397	21.91	2.34	15.04	6.40
WF-S-73397	19.44	2.05	14.85	7.23
WF-N-73397	23.23	2.29	15.55	6.79
WF-F-873	34.03	2.15	15.29	7.11
WF-S-873	31.64	2.07	14.97	7.22
WF-N-873	35.67	2.21	15.45	6.99
TSR-F-73397	27.17	2.76	15.51	5.62
TSR-S-73397	19.64	2.50	15.26	6.24
TSR-N-73397	28.89	2.80	15.96	5.70
TSR-F-873	39.73	2.99	16.39	5.48
TSR-S-873	33.95	2.90	15.40	5.32
TSR-N-873	41.17	3.15	16.55	5.24

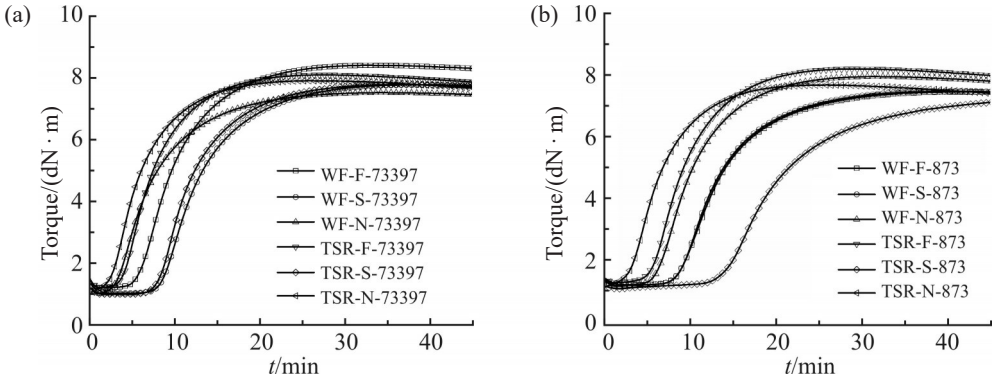


Fig. 2 Vulcanization curves of (a) rubber of Clones Reyan73397 and (b) rubber of Clones IAN873

现凝块熟化经过后甲酸和自然凝固样品的凝胶含量均有不同程度的增加，但硫酸凝固的凝胶含量几乎没有变化，其TSR工艺样品的凝胶含量最低，说明硫酸凝固阻碍了熟化过程中橡胶分子链发生结构化。

2.3 未填充硫化胶的硫化特性

Fig.2展示了不同品系、加工工艺和凝固方式下样品在TBBS配方下的硫化特性曲线，具体硫化参数见Tab.3。其中，扭矩差$\Delta M = M_H - M_L$通常与硫化胶的交联密度呈正相关性。通过对比发现，对于热研73397，硫酸凝固导致WF和TSR工艺样品的焦烧时间（t_{10}）均显著延长，分别达到9.0 min和8.5 min，而正硫化时间（t_{90}）也显著增加，分别达到21.7 min和20.2 min；对于IAN 873，硫酸凝固对WF工艺样品的t_{90}影响不大，却导致TSR工艺样品的t_{10}和t_{90}异常长，分别达到14.2 min和33.4 min，这说明TSR工艺下硫酸凝固会对NR硫化特性产生显著影响；对比相同品系和WF工艺，除硫酸凝固外，甲酸凝固和自然凝固的样品在TSR工艺下具有更短的t_{10}和t_{90}，这符合硫酸凝固阻碍了熟化过程中橡胶分子链发生结构化的观点，也证明了硫酸能够抑制微生物在熟化过程中对蛋白质和脂质等营养物质的降解作用，从而影响NR的硫化特性[14,15]。其中，蛋白质的分解产物多肽碎片可促进硫化交联，而脂质的降解产物脂肪酸可作为软化剂促进氧化锌分散，从而提高硫化速度。

Tab. 3 Change of cure characteristics in NR by different coagulation modes

Number of samples	t_{10}/min	t_{90}/min	M_L/(dN·m)	M_H/(dN·m)	ΔM/(dN·m)
WF-F-73397	6.2	17.9	1.2	8.0	6.8
WF-S-73397	9.0	21.7	1.0	7.5	6.5
WF-N-73397	3.6	16.0	1.0	8.2	7.2
WF-F-873	8.3	22.6	1.3	7.5	6.2
WF-S-873	9.1	22.3	1.3	7.4	6.1
WF-N-873	6.6	17.7	1.3	8.0	6.7
TSR-F-73397	4.4	14.4	1.2	8.1	6.9
TSR-S-73397	8.5	20.2	1.0	7.8	6.8
TSR-N-73397	2.9	12.8	1.2	7.9	6.7
TSR-F-873	5.9	16.4	1.4	8.2	6.8
TSR-S-873	14.2	33.4	1.2	7.6	6.4
TSR-N-873	3.4	13.0	1.3	7.4	6.1

Tab. 4 Change of mechanical property in NR by different coagulation modes

Number of samples	100% Modulus/MPa	300% Modulus/MPa	500% Modulus/MPa	Elongation at break /%	Tensile strength /MPa	Rebound resilience /%	Shore hardness / (Shore A)
WF-F-73397	1.13	3.33	12.64	595.6	23.96	81.0	49.5
WF-S-73397	1.11	3.00	9.40	665.6	23.18	83.0	48.5
WF-N-73397	1.11	3.31	12.14	624.3	24.76	84.0	51.0
WF-F-873	1.04	2.97	11.32	595.0	21.33	81.5	48.5
WF-S-873	1.06	2.91	10.33	609.7	21.45	83.0	47.5
WF-N-873	1.11	3.22	12.67	594.7	22.20	84.0	50.5
TSR-F-73397	1.21	3.54	14.43	597.5	25.90	79.0	50.0
TSR-S-73397	1.15	3.20	11.83	633.2	24.35	82.5	48.5
TSR-N-73397	1.13	3.10	11.54	603.8	21.88	82.5	48.5
TSR-F-873	1.24	3.48	14.56	599.1	24.82	83.0	50.0
TSR-S-873	1.05	2.92	11.60	597.9	23.15	84.0	47.0
TSR-N-873	1.08	2.87	10.72	584.6	19.03	81.0	49.5

2.4 天然橡胶的力学性能

天然橡胶在TBBS配方下的硫化胶在不同凝固方式和加工工艺下力学性能存在明显差异,具体参数见Tab.4。对比可以发现:(1) 对于热研73397,硫酸凝固导致WF工艺样品的模量显著降低,与甲酸凝固和自然凝固相比,300%定伸应力降低9.1%,500%定伸应力分别降低25.3%和22.3%;对TSR工艺样品的模量的影响却与WF工艺不同,自然凝固为最低,与甲酸凝固相比,300%定伸应力分别降低12.4%,500%定伸应力降低20%。(2) 对于IAN873,硫酸凝固与甲酸凝固在WF工艺样品的力学性能差异不大,自然凝固性能较为优异;在TSR工艺下与热研73397品系NR的规律一致,样品的300%定伸应力和500%定伸应力对比甲酸凝固分别降低17.5%和

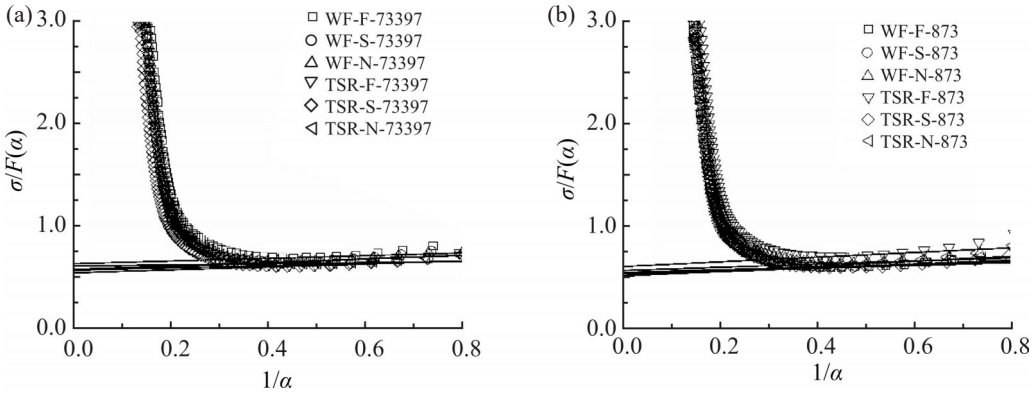


Fig. 3 Modified curves of Mooney-Rivlin equation
(a): rubber of Clones Reyan73397; (b): rubber of Clones IAN873

26.4%。(3) 相同的凝固方式下，WF，TSR 工艺制备的IAN 873样品的断裂伸长率、拉伸强度、硬度总体上低于热研 73397样品，仅TSR工艺下甲酸凝固的NR相接近。

进一步分析发现，造成上述差异的原因可能与样品硫化胶内部不同的网络结构贡献大小有关。通常，硫化胶力学性能的提升主要来源于两方面：一方面是由蛋白质、脂肪酸等非胶组分及其在微生物作用下的分解产物所带来的硫化促进作用[15,16]，化学交联网络数量的提高；另一方面，随熟化时间的延长，天然生胶中橡胶分子链结构化反应有助于提高硫化胶物理缠结网络，考虑到样品受微生物的降解作用不同，脂肪酸和蛋白质等非胶组分含量方面存在明显差异。同时，还发现，不同凝固方式下样品内部的凝胶含量也出现明显不同。因此，采用Mooney-Rivlin方程修正式[17]讨论样品间不同网络结构的贡献效果具有重要意义，这有助于更好地理解样品硫化胶性能变化的本质原因。Mooney-Rivlin方程修正式具体的计算过程如下，

$$\sigma = 2(G_c + G_e\alpha^{-1})F(\alpha) \tag{2}$$

$$F(\alpha) = \frac{\alpha_m}{2}\ln\frac{1 + \alpha/\alpha_m}{1 - \alpha/\alpha_m} - \frac{1}{\alpha^2} \tag{3}$$

$$\frac{\sigma}{\alpha - 1/\alpha^2} \backsimeq 2(G_c + \frac{G_e}{\alpha})(1 + \frac{1}{3}\frac{\alpha^2}{\alpha_m^2}) \tag{4}$$

$$G_c = A_C V_C K_B T N_A \tag{5}$$

$$(\frac{1}{\alpha_\mu})^3 = \frac{2C_c}{3\alpha_m^2 C_e} \tag{6}$$

式中：G_c——相对永久交联点贡献的弹性模量（单位为MPa），反映的是分子链端基形成的化学交联网络的贡献度；G_e——分子链之间物理缠结所贡献的模量（单位为MPa），可反映分子链之间物理缠结网络的贡献；σ——拉伸过程中的应力大小，MPa；α——单轴拉伸时材料的伸长率；α_m——拉断伸长率；A_c——非仿射网络的修正系数，一般取0.67；K_B——玻尔兹曼常数；T为绝对温度，K；N_A——阿伏伽德罗常数；α_μ——应变诱导结晶的起始应变点。通过对样品应力-应变曲线进行线性拟合下得到的y轴截距和斜率来确定G_c和G_e的具体数值，为了避免样品应变诱导结晶行为受到大应变和有限延展性的影响，线性拟合选择的变形范围为0.4~0.7。

Fig.3为不同凝固方式、品系和加工工艺下硫化胶的Mooney-Rivlin方程拟合曲线，拟合后的结果如Fig.4所示。可以发现：(1) 在相同工艺和凝固方式下，从G_c可以看出，IAN873品系比热研73397具有更高的化学交联网络，而G_e在整体上则表现出热研73397比IAN873品系具有相对较多的物理缠结网络，这可能与橡胶树品系间自身的生物合成差异有关。(2) 在相同品系和WF工艺下，自然凝固均具有最高的G_e值，而甲酸凝固其次，硫酸凝固最低。这说明自然凝固的硫化胶具有最多的化学交联网络，可能是由于自然凝固比酸凝固多了3 d的熟化时间，非胶组分受到微生物的降解作用相较于酸凝固更为明显，其中蛋白质的降解产物多肽碎片将会与硫化助剂中氧化锌发生反应[16]，其产物具有降低硫化反应激活能的作用，而脂肪酸自身也已被证明有助于促进硫化反应的进行[15]。对于硫酸凝固而言，由于微生物的作用受到了硫酸的明显抑制，非胶组分的降解有限，对硫化反应的促进效果较差。在G_e方面，自然凝固具有最高的G_e值，而甲酸凝固其次，硫酸凝固

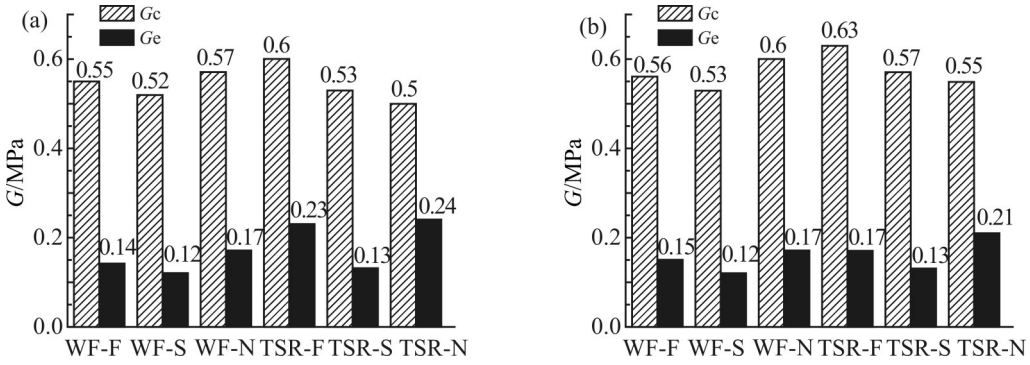


Fig. 4 Samples fit G_c and G_e
(a): rubber of Clones Reyan73397; (b): rubber of Clones IAN873

最低。这与样品的分子结构分析中凝胶含量的测试结果相一致。因此,对于WF工艺下的自然凝固而言,更多的化学交联网络和物理缠结网络是其力学性能最为优越的直接原因。(3) TSR工艺下,甲酸凝固和硫酸凝固的G_c随熟化时间的延长而提高,但自然凝固G_c随熟化时间的延长出现异常。对于甲酸凝固而言,随着熟化时间的延长,其蛋白质出现了进一步的降低,形成的多肽碎片可促进天然橡胶的硫化交联反应。而脂肪酸含量在长时间的熟化过程中也降低,但降低幅度相对有限(热研73397品系下,脂肪酸总量由1.21降低至1.12;IAN873品系下,脂肪酸总量由0.99降低至0.98),综合考虑认为甲酸凝固下非胶组分的降解作用在整体上表现出进一步的"促硫化"现象,力学性能得到提高。对于硫酸凝固而言,由于微生物对非胶组分的降解受到硫酸强烈的抑制作用,导致天然橡胶凝块即使发生了长时间的熟化反应,其由非胶组分降解产物带来的硫化促进效果依然有限,G_c虽稍有提高,但仍与WF工艺处于近似水平,力学性能方面仅出现小幅度提高。然而,对于自然凝固,蛋白质和脂肪酸总量,尤其是不饱和脂肪酸(油酸和亚油酸)发生了剧烈降低(比如:热研73397品系下,油酸含量由0.42降低至0.15),而脂肪酸含量在长时间熟化调控下的过度消耗将不利于硫化过程中化学交联网络的形成,虽然TSR工艺下自然凝固硫化胶物理缠结网络的贡献随熟化时间的延长而提高,但物理缠结网络对力学性能的提高主要是以一种"牺牲键"的形式来实现的[18]。这种"牺牲键"作用较为脆弱,相较于化学交联网络对硫化胶力学性能的贡献而言存在有限性。因此TSR工艺下,自然凝固制备的NR硫化胶的力学性能表现出降低趋势。上述结果表明,TSR工艺的熟化时间不宜过长,熟化时间过长将极大消耗脂肪酸含量,而适量的脂肪酸对NR硫化胶的力学性能有提升作用[15]。值得注意的是,脂肪酸含量在本文中主要以消耗的角度来进行讨论,但是脂肪酸含量可能并非与力学性能呈现出简单的线性相关,即过量脂肪酸含量对硫化胶的影响目前仍存在一定争议,本课题组已开展新课题对这一猜想进行进一步的验证。

3　结论

本文通过研究不同凝固方式对天然橡胶中脂肪酸含量的影响,探明不同品系、工艺间脂肪酸含量变异性对NR力学性能的影响。在相同品系和加工工艺下,硫酸凝固样品的脂肪酸含量和氮含量均为最高,塑性初值(P_0)、门尼黏度值(ML)、重均分子量及凝胶含量最低;在相同加工工艺和凝固方式下,IAN873品系制备天然生胶的重均分子量和凝胶含量均比热研73397高。对于热研73397品系,硫酸凝固会导致样品的焦烧时间(t_{10})和正硫化时间(t_{90})均显著延长;对于IAN873品系,硫酸凝固对WF工艺样品的t_{90}影响不大,却导致TSR工艺样品的t_{10}和t_{90}异常长。这说明硫酸凝固不仅阻碍了熟化过程中橡胶分子链发生结构化,而且会对天然橡胶硫化特性和力学性能产生不利影响,建议在天然橡胶初加工企业

应禁止采用硫酸凝固。

参考文献：

[1] Cornish K, Scott D J. Biochemical regulation of rubber biosynthesis in guayule (Parthenium argentatum Gray) [J]. Industrial Crops & Products, 2005, 22: 49-58.

[2] 何映平. 天然橡胶加工学[M]. 海口: 海南出版社, 2007.

[3] Zhou Y, Kosugi K, Yamamoto Y, *et al*. Effect of non-rubber components on the mechanical properties of natural rubber [J]. Polymers for Advanced Technologies, 2016, 28: 22-46.

[4] Othman Ab, Chan B. Effect of pH coagulation and sulphuric acid as a coagulant on natural rubber properties [in Malaysia] [J]. Journal of the Rubber Research Inst of Malaysia, 1980, 28: 109-118.

[5] Vasquez M, Espejo R T. Chemolithotrophic bacteria in copper ores leached at high sulfuric acid concentration[J]. Applied & Environmental Microbiology, 1997, 15: 17-26.

[6] Jayachandran K, Chandrasekaran M. Biological coagulation of skim latex using Acinetobacter sp. isolated from natural rubber latex centrifugation effluent[J]. Biotechnology Letters, 1998, 20: 161-164.

[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): 8-16.

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, 2020, 38(11): 8-16.

[8] Maznah K S, Baharin A, Hanafi I, *et al*. Effect of acid treatment on extractable protein content, crosslink density and tensile properties of natural rubber latex films[J]. Polymer Testing, 2008, 27: 823-826.

[9] Fri P S, Nkeng G E, Ehabe E E. Effect of natural coagula maturation on the processability, cure, and mechanical properties of unfilled vulcanizates of Hevea natural rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 103: 2359-2363.

[10] Thongpet C, Wisunthorn S, Liengprayoon S, *et al*. Effect of rubber clone on fatty acid composition and properties of air-dried sheet[J]. Advanced Materials Research, 2013, 844: 194-197.

[11] 河原成元, Chaikumpollert O, 山本祥正. 加硫天然ゴムの架橋点の構造解析[J]. ネットワークポリマー, 2012, 33: 259-266.

[12] Sekhar B C. Inhibition of hardening in natural rubber[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1962, 35: 889-895.

[13] Li S D, Yu H P, Peng Z, *et al*. Study on thermal degradation of sol and gel of natural rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 75: 1339-1344.

[14] Amnuaypornsri S, Sakdapipanich J, Tanaka Y. Highly purified natural rubber by saponification of latex: analysis of green and cured properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 118: 3524-3531.

[15] Junkong P, Morimoto R, Miyaji K, *et al*. Effect of fatty acids on the accelerated sulfur vulcanization of rubber by active zinc/carboxylate complexes[J]. RSC Advances, 2020, 10: 23-35.

[16] Wei Y C, Liu G X, Zhang L, *et al*. Exploring the unique characteristics of natural rubber induced by coordination interaction between proteins and Zn^{2+}[J]. Polymer, 2020, 193: 122357.

[17] 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.

[18] Liu J, Tang Z H, Huang J, *et al*. Promoted strain-induced-crystallization in synthetic cis-1,4-polyisoprene via constructing sacrificial bonds[J]. Polymer, 2016, 97: 580-588.

Effect of Coagulation Method on Fatty Acid Content and Properties of Natural Rubber

Dongbin Ke[1,2], Bingbing Wang[1,2], Hongtu Lin[2], Fuquan Zhang[2], Gaorong Li[2], Jianhe Liao[1], Lusheng Liao[2,3]
(*1. School of Materials Science and Engineering, Hainan University, Haikou 570288, China; 2. Guangdong Provincial Key Laboratory of Natural Rubber Processing, Agricultural Products Processing Research Institute of Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Zhanjiang 524001, China; 3. Hainan Provincial Key Laboratory of Natural Rubber Processing, Zhanjiang 524001, China*)

ABSTRACT: Fatty acids are one of the important non-rubber component of natural rubber (NR). In this paper, samples were prepared by two strains (Reyan 73397, IAN873), three solidification methods (formic acid coagulation, sulfuric acid coagulation, natural coagulation) and two standard glue processes (full latex standard glue process (WF), gel standard glue process (TSR)) to study the influence of solidification method on fatty acid content in natural rubber, and to find out the specific effect of fatty acid content variability on the mechanical properties of NR. The results show that the coagulation method would have a significant effect on the non-gel component, and the fatty acid content of the sample is the best by the sulfuric acid coagulation method. In terms of mechanical properties, the appropriate consumption of non-glue components is conducive to vulcanization reaction, which corresponds to the natural solidification method, vulcanized rubber has the highest mechanical properties, while the sulfuric acid solidification has the lowest mechanical properties. Under the WF process, the mechanical properties of natural solidification vulcanized rubber decrease with the extension of curing time.Under the TSR process, with the extension of curing time, the mechanical properties of naturally solidified vulcanized rubber decrease. Under the same process, the weight-average molecular weight and gel content of IAN 873 strain are higher than those of Reyan 73397, while the gel content of formic acid and natural solidification samples increases to varying degrees after clot curing, but the gel content of sulfuric acid solidification hardly changes, and the gel content of the TSR process sample is the lowest, indicating that sulfuric acid coagulation hinders the structuring of rubber molecular chains during the curing process.

Keywords: natural rubber; coagulation method; non-gel component; fatty acid; mechanical properties