

http://pmse.scu.edu.cn

熟化过程中结构与组分的变化对天然橡胶性能的影响

陈国靖^{1,2}, 王兵兵², 林宏图², 张福全², 李高荣², 柯栋斌¹, 廖建和¹, 廖禄生²

(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)

摘要: 熟化是天然橡胶加工过程中的重要工序之一, 过程中往往伴随着天然橡胶的结构与组分变化, 从而引起天然橡胶性能的改变。但是, 天然橡胶的结构和组分随着熟化的进行而同步发生改变, 因此二者各自对天然橡胶性能的影响大小尚不明确。文中采用 TSR 10, TSR 10CV 和 TSR 3CV 不同样品来对比分析天然网络和非胶组分各自对 NR 性能的影响。结果表明, 熟化过程中天然网络结构的增加对门尼黏度值和塑性初值的升高有较大的贡献, 而非胶组分含量的减少则对其影响较小。对于未填充天然橡胶硫化胶而言, 非胶组分的分解是力学性能提高的重要来源; 而天然网络结构对有效交联密度和力学性能的贡献具有一定协同效应, 但贡献幅度相对有限。对于填充炭黑天然橡胶硫化胶而言, 3个样品的常规力学性能无明显差异, 但 TSR 10 的整体动态疲劳性能最优, TSR 10CV 其次, TSR 3CV 最差。说明非胶组分的降解和天然网络结构的存在均有利于填充炭黑天然橡胶硫化胶动态力学性能的提高。

关键词: 天然橡胶; 熟化; 天然网络结构; 非胶组分; 炭黑颗粒

中图分类号: **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-7555(2022)11-000

天然橡胶(NR)产自巴西橡胶树, 是一种可再生的战略资源, 因其具有高弹性、高强度、高耐磨及低生热等优异性能而受到广大学者的关注^[1]。与具有固定分子结构的合成橡胶不同, 天然橡胶的结构除了与橡胶树的生物合成和农业因素(如地域、季候、品种等)有关之外, 还会受到如凝固、熟化和干燥方式等后续加工处理的影响^[2-3]。其中, 熟化作为贯穿整个生产加工过程中的重要一环, 可分为胶乳熟化、凝块熟化、晾片熟化和储存熟化, 而凝块是轮胎用胶(TSR 10 和 TSR 20)的原材料, 因此凝块熟化过程中 NR 的结构与性能的变化值得讨论^[4]。

凝块熟化是一种结构与组分发生动态变化的过程, 在这个过程中凝块的外观和内部构造因外部环境和微生物分解作用而发生改变。众所周知, 天然胶乳中除了含有橡胶烃和水外, 还含有少量的蛋白质、碳水化合物和类脂物等非胶组分。非胶组分为微生物的新陈代谢提供营养物质而被分解, 其分解产物将会对 NR 的抗氧化性、硫化反应和应变诱

导结晶等多方面性能带来显著影响^[5,6]。与此同时, 熟化过程中橡胶烃分子链上端基基团通过氢键或离子键的相互作用, 引起天然网络的结构化作用, 即凝胶含量增加。目前已有研究表明, 胶乳中微生物的存在对 NR 中凝胶的形成具有显著影响, 凝胶含量会随着胶乳中微生物数量和熟化时间的延长明显提高^[7]。除此之外, NR 的华莱士塑性初值(P_0)和门尼黏度等数值也会随熟化过程的进行而变化^[8-10]。然而, 由于熟化过程对性能的影响机制纷繁复杂, 而天然网络结构和非胶组分又随着熟化时间的延长同步发生变化, 这使得两者各自对 NR 性能的影响及贡献度大小尚不清楚。

本文通过制备技术分级橡胶 TSR 10、技术分级恒黏橡胶 TSR 10 CV 和 TSR 3 CV 不同样品来对比分析 NR 熟化过程中天然网络结构和非胶组分各自对 NR 性能及其贡献度大小的影响。对比 TSR 10 和 TSR 10CV, 通过相同的熟化时间和控制硫酸羟胺的用量来研究天然网络结构化对天然橡胶性能所带

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2022.0247

收稿日期: 2022-03-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51603230); 现代农业产业技术体系建设专项资金(CARS-33-JG2); 广东省天然橡胶加工重点实验室资助(2019B121203004); 农业农村部热带作物产品加工重点实验室开放课题(KFKT201906)

通讯联系人: 廖建和, 主要从事天然橡胶基础理论研究, E-mail: 990359@hainanu.edu.cn;

廖禄生, 主要从事高性能天然橡胶加工研究, E-mail: lsiao@qq.com

来的影响。对于 TSR 10CV 与 TSR 3CV, 则通过引入硫酸羟胺固化天然网络结构和控制不同的熟化时间来研究非胶组分的变化对天然橡胶性能所带来的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

实验所用的新鲜胶乳: 广东省高州市农垦集团公司所提供, 胶乳是 IAN873 品系, 无氨保存; 甲酸(分析纯)、甲苯(分析纯)、恒黏剂硫酸羟胺、四氢呋喃(HPLC 级): 购于上海阿拉丁生化科技有限公司; 卡博特 N330 炭黑: 购于中国卡博特投资有限公司; 氧化锌(ZnO)、硬脂酸(SA)、硫磺(S)、促进剂 M(MBT)、促进剂 NS(TBBS): 购于西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司。

混炼用: KY-3220D-160 型双辊开炼机, 东莞市开研机械科技有限公司; 10 L 密炼机: 东莞利拿实业有限公司; 平板硫化仪: 300T700 型, 南通市海利特橡塑机械有限公司; 华莱士快速塑性: P14 型, 英国华莱士公司; 高速冷冻离心机: CR21G 型, 日本 Hitachi 公司; 凝胶渗透色谱仪: PL220 型, 美国安捷伦公司; 全自动凯氏定氮仪: NKD-6260 型, 上海玮鸿分析仪器有限公司; 无转子硫化仪: MDR-2000E 型, 无锡蠡园电子化工设备有限公司; 万能电子试验机: ETM103C 型, 深圳万测试验设备有限公司; 橡胶加工分析仪: RPA2000 型, 美国阿尔法科技公司; 橡胶压缩生热仪: RHU-2000N 型, 中国高铁检测仪器(东莞)有限公司; 压缩疲劳试验机: GABO METER4000 型, 德国 GABO 公司。

1.2 试样的制备

1.2.1 TSR 10 的制备: 将收集到的新鲜无氨胶乳用 400 mesh 的滤网过滤, 分装至 1 L 的胶杯中并于常温自然凝固。将凝固后的凝块从胶杯中取出置于阴凉通风处堆放熟化 21 d。最后经过洗涤、破碎、造粒后并于 110 °C 干燥 6 h。

1.2.2 TSR 10CV 的制备: 将收集到的新鲜无氨胶乳用 400 mesh 的滤网过滤, 加入 0.15% (以干胶含量计) 浓度为 10% 的中性硫酸羟胺溶液, 搅拌均匀并静置 30 min。将静置后的胶乳分装至 1 L 的胶杯中于常温自然凝固。将凝固后的凝块从胶杯中取出置于阴凉通风处堆放熟化 21 d。最后经过破碎、造粒后并于 110 °C 干燥 6 h。

1.2.3 TSR 3CV 的制备: 将收集到的新鲜无氨胶乳用 400 mesh 的滤网过滤, 用纯净水将胶乳中干胶浓

度稀释至 18%。再加入 0.15% (以干胶含量计) 浓度为 10% 的中性硫酸羟胺溶液, 搅拌均匀并静置 30 min。之后加入 2% 甲酸, 边加边搅拌至 pH=5.4, 然后常温凝固熟化 20 h。最后经过破碎、造粒后并于 110 °C 干燥 6 h。

1.2.4 硫化胶的制备: 未填充 NR 混炼胶和硫化胶采用国家标准 GB/T 15340 中的 ACS I 配方及混炼程序, 使用双辊开炼机进行制备。填充炭黑的 NR 混炼胶和硫化胶采用国家标准 GB/T 15340 中的 ACS III 配方及混炼程序, 使用 10 L 密炼机进行制备。对混炼胶采用无转子硫化仪测试其硫化特性并得到硫化时间 T_{90} , 使用平板硫化仪于 143 °C 进行硫化。

使用 45 g 混炼胶通过平板硫化仪及定制的成型模具, 在 143 °C 制备测试所需的柱状件样品, 样品制备时的硫化时间为自身 $T_{90}+10$ min。

1.3 测试与表征

1.3.1 生胶指标测试: 塑性初值和塑性保持率的测定遵循 ISO 2007 (国家标准 GB/T3510—2006 和 GB/T 3517-2014), 采用 P14 型华莱士快速塑性进行检测。氮含量的测定遵循 GB/T 8088—2008, 使用 NKD-6260 型全自动凯氏定氮仪进行检测。

(1) 凝胶含量的测定: 参照 ISO 1166, 采用四氢呋喃作溶剂。向生胶(记为 m_0) 中加入 30 mL 四氢呋喃溶剂并于避光环境溶解 20 h, 随后使用高速冷冻离心机以 8000 r/h 的转速离心 6 h。收集离心后的上清液, 取出底层凝胶进行干燥, 称其质量记为 m , 凝胶含量(w) 计算公式为

$$w = \frac{m}{m_0} \quad (2)$$

(2) 脂肪酸的测试: 取 3 g NR 样品与 55 mL 甲醇/甲苯共沸溶液、1 mL 内标十五烷酸溶液和 10 滴 H_2SO_4 溶液混合, 并将混合溶液在 75 °C 反应抽提 18 h, 得到甲酯化溶液。将 10 mL 饱和碳酸氢钠溶液和 20 mL 二氯甲烷溶液先后加入甲酯化溶液中进行萃取, 萃取液用二氯甲烷稀释至 50 mL。使用 0.45 μm 有机相过滤膜过滤稀释的萃取液并装入气相色谱专用棕色试剂瓶中待用。然后采用 7890A 型气相色谱仪(美国安捷伦)对滤液进行分析, 并使用不同链长的脂肪酸标准品对色谱柱进行校正。在测试过程中, 首先将温度从 150 °C 以 2 °C/min 的速度升温至 210 °C, 保温 2 min; 然后以 50 °C/min 的升温速度继续升温至 230 °C, 保温 5 min。不同链长脂肪酸甲酯的保留时间和峰面积可通过仪器配套的软件直接获得。

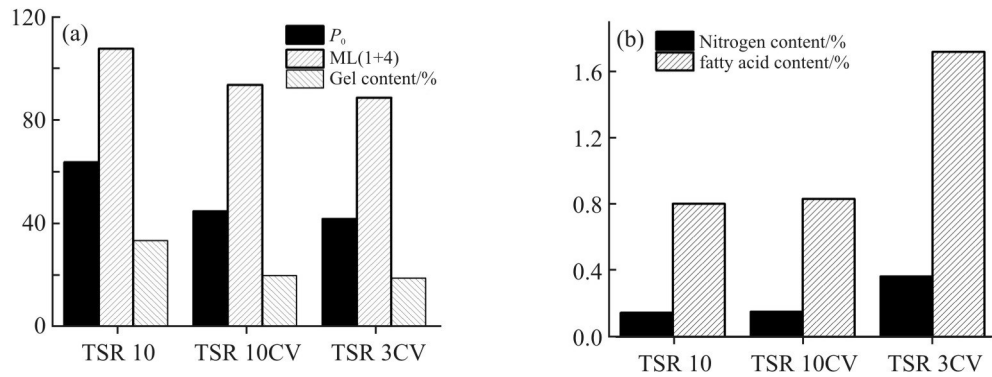


Fig.1 (a)Network structure and (b)non-rubber components of raw rubber

1.3.2 硫化胶性能测试:力学性能的测定遵循 ISO 527(国家标准 GB/T 528—2009),使用万能电子试验机测试样品的应力应变行为。

样品疲劳寿命的测定遵循国家标准 GB/T 1687.3,使用压缩疲劳试验机进行测试。未填充 NR 柱状硫化胶在预应力 1 MPa、冲程 6.35 mm、恒温室温度 55 °C、频率 30 Hz 的条件下进行测试,测试时长为 2000 s;填充炭黑的 NR 柱状硫化胶在预应变 30%、振幅 8%、恒温室温度 55 °C、频率 30 Hz 的条件下进行测试,测试时长为 2000 s。

样品压缩生热的测定遵循国家标准 GB/T 1687.3,使用橡胶压缩生热仪进行测试。未填充 NR 柱状硫化胶在冲程 4.45 mm、预应力 1 MPa(炭黑填充胶选用 2 MPa)、恒温室温度 55 °C、频率 30 Hz 的条件进行测试,测试时长为 25 min。

1.3.3 应变扫描测试:称取 4.5 g 混炼胶样品使用橡胶加工分析仪进行测试。测试分为 3 个阶段:第 1 阶段,将混炼胶于 100 °C, 0.5 Hz 下进行应变扫描;第 2 阶段,测试温度升温至 143 °C 对混炼胶进行硫化,硫化时间为样品自身 $T_{90} \times 1.2$;第 3 阶段,硫化完成后于室温下冷却至 100 °C 并于 0.5 Hz 下进行硫化胶的应变扫描。

1.3.4 温度扫描应力松弛测试:样品温度扫描应力松弛测量采用 Brabender 型 TSSR 仪进行测试,测试样品为 5A 型哑铃状试样(ISO 527)。将试样放置于 TSSR 装置内,先于 50%应变、23 °C 下保持 2 h,随后

以 2 °C/min 的升温速率测试 23~220 °C 区间内的松弛模量($E(T)$)及相关数据。最后, $E(T)$ 通过对温度(T)求导来计算样品的弛豫值($H(T)$),计算公式如式(2)^[11, 12]

$$H(T) = -T \left(\frac{dE(T)}{dT} \right) \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 生胶结构

3 种样品的差异主要是熟化条件和恒黏剂引入与否的变化。TSR 10 和 TSR 10CV 具有相同的熟化条件,通过对 TSR 10CV 引入恒黏剂硫酸羟胺来固化天然橡胶中的天然网络结构,以此来判断天然网络结构的变化对 NR 性能的影响。而 TSR 10CV 和 TSR 3CV 均引入了硫酸羟胺来固化天然网络结构,通过对湿凝块采用不同的熟化条件来控制微生物对非胶组分的分解作用,以此来判断非胶组分的含量变化对 NR 性能的影响。Fig.1 反映了样品中天然网络结构和主要非胶组分(蛋白质和脂肪酸)含量与加工工艺的变化关系,可以发现:(1)TSR 10 具有最高的 P_0 、门尼黏度和凝胶含量,而 TSR 10CV 和 TSR 3CV 由于硫酸羟胺的引入导致分子链上官能团被钝化,从而使天然网络结构被“固化”, P_0 、门尼黏度值和凝胶含量较低。相对分子质量方面,TSR 10 的重均分子量最高并且分子量分布变窄,而 TSR 10CV 和 TSR 3CV 的重均分子量逐渐降低、分子量

Tab.1 Molecular weight of raw rubber

Item	TSR 10	TSR 10CV	TSR 3CV
$M_w \times 10^4$	180.5	159.0	151.2
$M_n \times 10^4$	32.4	24.9	16.2
M_w/M_n	5.6	6.4	9.3

分布也逐渐变宽。这可能是由于 TSR 10 中短链分子链在熟化的过程中易形成凝胶结构,使得 TSR 10 在相对分子质量的测试过程中主要存在的是一些长链分子链,因此具有相对更高的重均分子量。(2) TSR 3CV 具有最高的氮含量和脂肪酸含量,而 TSR 10 和 TSR 10CV 的蛋白质和脂肪酸含量出现明显下降,这可能是 TSR 3CV 相较于 TSR 10 和 TSR 10CV 来说,缺少了长时间熟化过程中微生物对非胶组分的分解,使 TSR 3CV 的非胶组分含量几乎不受影响。

2.2 未填充硫化胶性能分析

Fig.2(a)展示了样品的应力-应变曲线关系可以发现, TSR 10 具有相对更高的拉伸强度、和定伸强度, TSR 10CV 稍次之, TSR 3CV 最小且相对差距较大。这是由于长时间熟化过程中非胶组分被分解,其分解产物对天然橡胶具有促硫化交联的作用。因此熟化过程中非胶组分的降低显著提高了未填充天然橡胶硫化胶的力学性能;而天然网络结构(即凝胶结构)的增加对未填充天然橡胶硫化胶的力学性能贡献较小。Fig.2(b)反映了未填充硫化胶样品在 23 °C, 50%应变下应力随温度的变化规律,可以发现样品在固定应变下的初始应力随温度变化有 1 个先小幅上升的平台,这是熵增原理引起的;

随后应力随温度的升高快速降低,这可能与高温下天然橡胶的分子链滑移、网络结构的破坏以及分子链间化学键的断裂有关。其应力开始降低的温度可反映样品的耐热氧老化性能,应力开始降低的温度越低,耐热氧老化的能力越差。Tab.2 总结了橡胶在温度扫描应力松弛测试过程中的相关参数,其数值通过式(2)计算所得。其中,温度 T_{10} 是材料在固定应变条件下,初始应力下降 10% 时所需的温度, T_{50} 和 T_{90} 同之。可以发现, Tab.2 中样品的 T_{10} , T_{50} 和 T_{90} 存在明显差异, TSR 3CV 具有最高的 T_{10} , T_{50} 和 T_{90} , TSR 10CV 和 TSR 10 的相对较低,因此在耐热氧老化能力方面, TSR 3CV > TSR 10CV > TSR 10, 说明非胶组分对 NR 耐热氧老化能力的贡献远远大于天然网络结构的贡献。这可能是由于 TSR 10CV 和 TSR 10 中天然抗氧化剂蛋白质、脂质等非胶组分在长时间熟化过程中被微生物分解所导致的。同时,根据橡胶弹性理论,如果应变比保持不变,在理想橡胶网络的情况下,应力与绝对温度和交联密度间成正比。因此,当温度在一定范围内变化时,样品有效网络交联密度(ν)可以由应力随温度变化曲线的初始斜率来计算^[13], 计算公式见式(3)。结果表明, TSR 10 的有效网络交联密度最高, TSR 10CV 次之, TSR 3CV 最低,这也与样品的力学特性呈现处

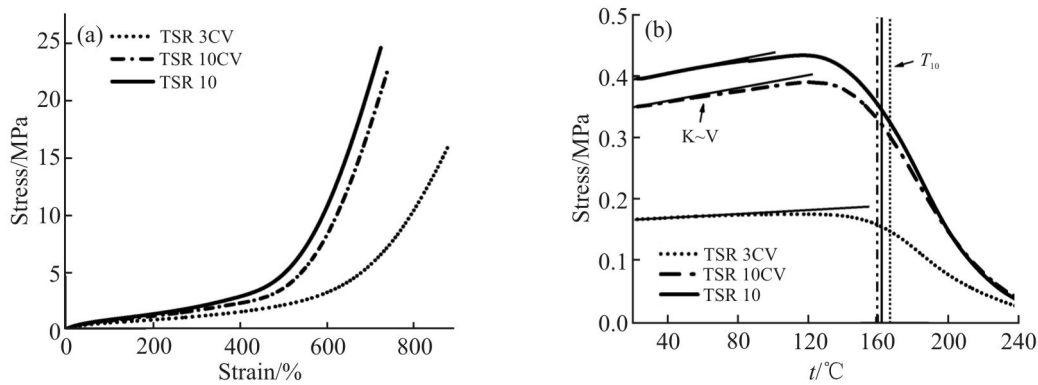


Fig.2 Mechanical properties of pure rubber vulcanizates

(a): stress-strain curves of samples at room temperature; (b): stress changes with temperature at 23 °C and 50% strain

Tab.2 Related parameters of temperature scanning stress relaxation for pure rubber vulcanizates

Item	TSR 10	TSR 10CV	TSR 3CV
σ_0 /MPa	0.40	0.35	0.17
T_{10} /°C	160.3	164.6	167.2
T_{50} /°C	191.8	194.4	198.3
T_{90} /°C	240.6	244.2	255.1
ν /(mol·m ⁻³)	68.6	64.5	20.3

出良好的相关性。

$$\sigma = \nu RT \left[\frac{\varphi_0}{1 + \alpha \Delta T} - \left(\frac{\varphi_0}{1 + \alpha \Delta T} \right)^2 \right] \quad (3)$$

式中： ν ——有效网络交联密度； R ——通用气体常数； φ_0 —— L/L_0 ； L ——样品长度； L_0 ——样品初始长度。

为了进一步探讨未填充硫化胶的应力松弛过程中应力与温度的变化，本文通过 TSSR 实验，采用弛豫值来反映材料的性能，弛豫峰的面积和高度主要表示材料中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材料变形过程中内部网络结构的破坏过程。通常材料在热分解过程中应力会与弛豫值 $H(T)$ 呈良好的负相关，即应力下降得越多，弛豫值 $H(T)$ 越大。其中，弛豫峰出现的温度主要反映了材料中不同的网络结构，40~100 °C 的温度区间反映的是由蛋白质与磷脂等非胶组分与橡胶分子链上 α 和 ω 端基相互作用所形成的物理网络结构对固定应变条件下应力的贡献，而 100~220 °C 温度区间主要反映的是由单硫键、双硫键和多硫键等构建的化学交联网络对固

定应变条件下应力的贡献。由 Fig.3 可知，在 20~100 °C 温度区间内，TSR 10 在该温度范围内出现 1 个更高的弛豫峰，而 TSR 10CV 和 TSR 3CV 并无该峰的产生，说明 TSR 10 相较 TSR 10CV 和 TSR 3CV 而言拥有更密实的天然网络结构，这可能是因为硫酸羟氨的引入导致 TSR 10CV 和 TSR 3CV 分子链上形成天然网络结构的官能团被钝化所致；在 100~220 °C，样品均出现了另一个明显的弛豫峰，其中 TSR10 峰面积最大，TSR 10CV 次之，TSR 3CV 最小，说明 TSR 10 和 TSR 10CV 相较于 TSR 3CV 拥有更多的化学网络结构，这可能是由于 TSR 10 和 TSR 10CV 经过长时间熟化，非胶组分中的蛋白质受到微生物的作用水解产生了一些多肽碎片和氨基酸，而磷脂等类脂物主要分解为一些游离脂肪酸。其中多肽碎片能够与硫化助剂中 ZnO 中的 Zn^{2+} 离子形成一种配位键，从而使得 ZnO 能更好地溶解在基体里，有效减小了硫化过程所需的活化能并促进了化学交联网络的形成。此外，类脂物分解后产生的一些脂肪酸等物质也可作为一种活化剂来加速硫化反应的进行^[15, 16]。

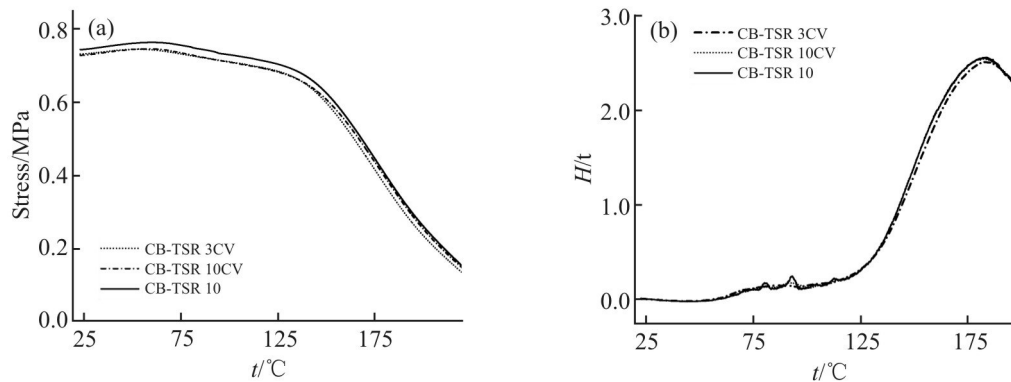


Fig.4 Mechanical properties of carbon black filled vulcanizates

(a) stress (σ) as a function of temperature; (b): variation of relaxation spectrum $H(T)$ with temperature

Tab.3 Mechanical properties and related relaxation parameters of temperature scanning stress relaxation for carbon black filled vulcanizates

Item	CB-TSR 10	CB-TSR 10CV	CB-TSR 3CV
Tensile strength/MPa	29.8	29.5	29.0
100% Modulus/MPa	2.5	2.7	2.7
300% Modulus/MPa	12.2	12.2	12.4
α_0 /MPa	0.74	0.74	0.73
$T_{50}/^\circ\text{C}$	180.7	183.4	198.3
$T_{90}/^\circ\text{C}$	234.6	237.2	238.3
$\nu/(\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})$	83.5	82.4	81.3

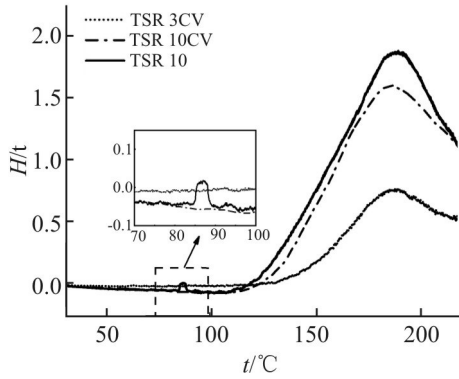


Fig.3 Relaxation spectra $H(T)$ for pure vulcanizates

2.3 填充炭黑天然橡胶硫化胶性能分析

2.3.1 力学性能: Fig.4展示了填充炭黑天然橡胶硫化胶的力学性能,数据见 Tab.3。可以发现填充炭黑后, TSR 10, TSR 10CV与 TSR 3CV具有较为接近的拉伸强度、定伸强度和初始应力。进一步,对样品应力松弛过程中的 $H(T)$ 进行了测试。结果表明,炭黑填充后,3种样品的化学交联网络和有效交联密度均极为接近,致使三者的常规力学性能差异不

明显,这可能是采用N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺作为硫化促进剂,其硫化速率较快引起的。

2.3.2 动态力学性能: Fig.5展示了填充炭黑天然橡胶硫化胶的动态力学性能。可以发现, TSR10具有最低的温升, TSR 10CV稍次之, TSR 3CV最高。同时,对于静刚度保持率而言,当材料的静刚度保持率下降至80%以下时其内部已出现不可逆的破坏。在 Fig.5(b)中,可以清楚地发现, TSR 3CV样品在4.65万次的载荷后内部结构出现了破坏,静刚度在6万次的测试过程中下降了22.6%;而对于 TSR 10和 TSR 10CV样品而言,材料在6万次的测试过程中未发生破坏,静刚度下降率也仅下降了15.9%和18.2%,这说明非胶组分的分解对降低NR温升和提高NR静刚度保持率和疲劳次数的贡献较大,而天然网络结构的贡献较小,但仍不可忽视。由于3种样品在有效交联密度和常规力学性能方面无明显差异,但动态性能差异较大,为此通过RPA2000型橡胶加工分析仪对其进行了进一步测试。

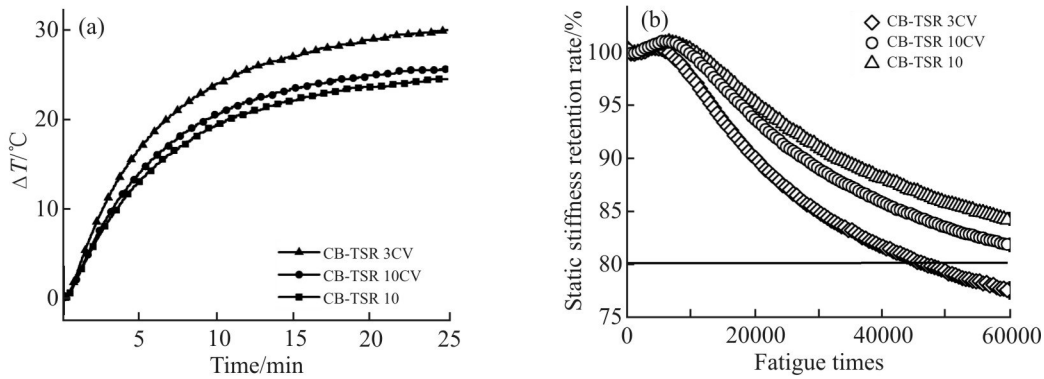


Fig. 5 Dynamic mechanical properties for carbon black formula

(a): temperature rise and time of samples; (b): static stiffness retention rate and fatigue times of samples

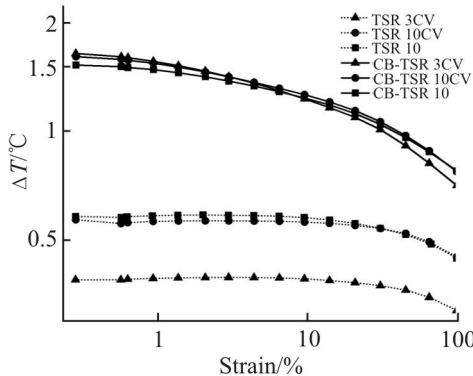


Fig.6 Panye effect for carbon black formula

Fig.6展示了3种样品应变扫描示意图。可以发

现,对于未填充NR硫化胶而言,硫化胶的储能模量在1%~100%的应变振幅范围内产生了小幅度的下降。而在填充炭黑后,硫化胶的储能模量在1%~100%的应变振幅范围内出现了大幅度降低,这是由于炭黑颗粒在加入的过程中,炭黑颗粒不仅会与橡胶分子链产生化学结合,其自身也可通过表面官能团的作用出现聚集,形成填料-填料网络。由于填料-填料网络相对较为脆弱,因此在低应变下即可被破坏,材料的储能模量也随之下落,这种现象也被称之为Panye效应^[17]。佩恩效应可以通过最大和最小模量之间的差值进行量化⁽¹⁸⁾,如式(4)和式(5)所示

Tab. 4 Payne effect for carbon black formula

Sample	G'_0 /MPa	G'_∞ /MPa	$\Delta G'$ /MPa	Payne effect($\Delta G'$)/MPa
TSR 3CV	0.39	0.32	0.07	-
TSR 10CV	0.57	0.45	0.12	-
TSR 10	0.58	0.44	0.14	-
CB-TSR 3CV	1.64	0.70	0.94	0.87
CB-TSR 10CV	1.61	0.77	0.84	0.72
CB-TSR 10	1.52	0.77	0.75	0.61

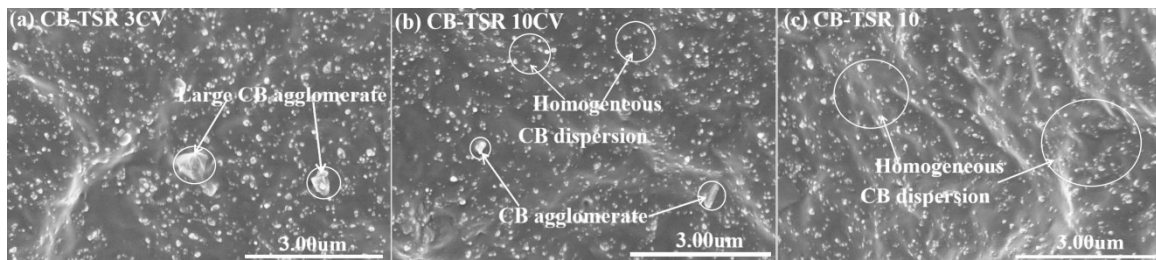


Fig.7 SEM images of (a)CB-TSR 3CV, (b) CB-TSR 10CV and (c)CB-TSR 10

$$\Delta G' = G'_0 - G'_\infty \quad (4)$$

$$\Delta G'' = G''_{\text{CB filled vulcanizate}} - G''_{\text{pure NR vulcanizate B filled vulcanizate}} \quad (5)$$

式中: G'_0 ——初始应变下的储能模量; G'_∞ ——100%应变下的储能模量, $\Delta G''$ ——Payne 效应。

Tab.4 总结了样品 Payne 效应的相关数值, 其数值由应变扫描的结果和式(5)所得。可以发现, TSR 10 的储能模量在 100%应变时下降的数值最少, Payne 效应较小, 这表明炭黑颗粒在 TSR 10 中分散的更加均匀。因此 TSR 10 中填料-填料网络的数量更少, 在动态载荷过程中产生的杂质颗粒数量也相对更低, 这无疑会降低材料动态载荷过程中能量的产生, 提高材料的动态力学性能。同时, TSR 10CV 和 TSR 3CV 的动态力学性能也与炭黑分散性呈现出良好的相关性, 如 Fig.7 所示。造成样品炭黑分散性差异的原因可能与天然网络结构(凝胶含量)有关, 即天然网络结构越多, 炭黑分散得越好。

3 结论

熟化工艺是工业化调控天然橡胶性能的重要手段, 了解熟化过程中性能变化的方式对于橡胶的生产加工具有重要意义。本文的研究发现天然网络结构和非胶组分的变化对天然橡胶的整体性能具有诸多影响。主要体现在以下 3 个方面:

(1) 熟化过程将会引起生胶的结构变化, 凝胶含量增多, 这显著提高了生胶的塑性初值和门尼

黏度, 而非胶组分的降解对生胶结构和性能影响较小。

(2) TSSR 的结果表明, 熟化过程中天然网络结构的增加对未填充天然橡胶硫化胶的力学性能的贡献要远低于非胶组分分解所带来的硫化促进作用。但同时, 蛋白质、脂肪酸等非胶组分的分解会对材料的抗热氧老化能力带来不利影响, 而天然网络结构则影响相对较小。

(3) 填充炭黑天然橡胶硫化胶的常规力学性能几乎相同, 而在动态力学性能方面, 非胶组分的降低和凝胶含量的增加均有利于降低 NR 的温升和提高其静刚度保持率。

参考文献:

- [1] Tanaka Y. Structural characterization of natural polyisoprenes: solve the mystery of natural rubber based on structural study[J]. Rubber Chemistry & Technology, 2001, 74: 355-375.
- [2] Michels T, Eschbach J M, Lacote R, *et al.* Tapping panel diagnosis, an innovative on- farm decision support system for rubber tree tapping[J]. Agronomy For Sustainable Development., 2012,32: 791-801.
- [3] Kohjiya S, Ikeda Y. Chemistry, manufacture and applications of natural rubber[M].Oxford:Woodhead Publishing, 2021.
- [4] 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.
- [5] Nun P, Wisunthorn S, Pichaiyut S, *et al.* Influence of nonrubber

- components on properties of unvulcanized natural rubber[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2019, 31: 44-59.
- [6] Wei Y C, Liu G X, Zhang H F, *et al.* Non-rubber components tuning mechanical properties of natural rubber from vulcanization kinetics[J]. *Polymer*, 2019, 183: 121911.
- [7] Tangpakdee J, Tanaka Y. Characterization of sol and gel in Hevea natural rubber[J]. *Rubber Chemistry & Technology*, 1997, 70: 707-713.
- [8] Toki S, Hsiao B S, Amnuayporn Sri S, *et al.* New insights into the relationship between network structure and strain- induced crystallization in un-vulcanized and vulcanized natural rubber by synchrotron X-ray diffraction[J]. *Polymer*, 2009,50: 2142-2148.
- [9] Intapun J, Sainte B J, Bonfils F, *et al.* Effect of microorganisms during the initial coagulum maturation of Hevea natural rubber [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010,118: 1341-1348.
- [10] Ehabe E, Roux Y L, Ngolemasango F, *et al.* Effect of maturation on the bulk viscosity and molecular chain length of cuplump natural rubber[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 86: 703-708.
- [11] Vennemann N, Bökamp K, Bröker D. Crosslink density of peroxide cured TPV[J]. *Macromolecular Symposia*, 2010, 245-246: 641-650.
- [12] Norbert V. Characterization of thermoplastic elastomers by means of temperature scanning stress relaxation measurements[M]//Elastomers and Thermoplastic Elastomers, Rijeka, Croatia: InTech, 2012.
- [13] Hubert M, James E, Daniel G. Theory of the elastic properties of rubber[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1943, 11: 455-481.
- [14] 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.
- [15] 曾宇棠.硬脂酸锌对硫磺硫化丁腈橡胶性能影响[J].*广州化工*, 2020,48(24):58-59.
- Zeng Y T. Effect of zinc stearate on the properties of sulfur vulcanized nitrile rubber [J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2020,48(24):58-59.
- [16] Geethamma V G, Joseph R, Thomas S. Short coir fiber-reinforced natural rubber composites: effects of fiber length, orientation, and alkali treatment[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010,55: 583-594.
- [17] Ismail H, Nizam J M, Khalil H. The effect of a compatibilizer on the mechanical properties and mass swell of white rice husk ash filled natural rubber/linear low density polyethylene blends[J]. *Polymer Testing*, 2001,20: 125-133.
- [18] Krainoi A, Kummerloewe C, Nakaramontri Y, *et al.* Influence of carbon nanotube and ionic liquid on properties of natural rubber nanocomposites[J]. *Express Polymer Letters*, 2019,13: 327-348.

Effect of Structural and Component Changes on Properties of Natural Rubber During Maturation

Guojing Chen^{1,2}, Bingbing Wang², Hongtu Lin², Fuquan Zhang², Gaorong Li², Dongbin Ke¹, Jianhe Liao¹, Lushen Liao²
(1. *School of Materials Science and Engineering, Hainan University, Haikou 570288, Chian*; 2. *Agricultural Products Processing Research Institute of Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Hainan Provincial Key Laboratory of Natural Rubber Processing, Zhanjiang 524001, China*)

ABSTRACT: Maturation is one of the important steps in the processing of natural rubber(NR). The process is often accompanied by changes in the structure and components of natural rubber, resulting in changes in the properties of natural rubber. The structure and components of natural rubber change synchronously with the progress of maturation, however, the influence of which on the properties of natural rubber is not clear. In this paper, three samples of TSR 10, TSR 10CV and TSR 3CV were used to compare and analyze the effects of natural network and non-rubber components on the performance of NR. The results show that the increase of the natural network structure during maturation process has a greater contribution to the increase of Mooney viscosity and initial plasticity value, while the decrease of the content of non-rubber components has less effect. For unfilled natural rubber vulcanizates, the decomposition of non-rubber components is an important source of improved mechanical properties; while the contribution of natural network structure to effective crosslink density and mechanical properties has a synergistic effect, but the contribution is relatively limited. For carbon black filled natural rubber vulcanizates, there is no significant difference in the conventional mechanical properties of the three samples, but the overall dynamic fatigue performance of TSR 10 is the best, followed by TSR 10CV and TSR 3CV is the worst. It shows that the degradation of non-rubber components and existence of natural network structure are beneficial to improve the dynamic mechanical properties of carbon black filled natural rubber vulcanizates.

Keywords: natural rubber; maturation; natural network; non-rubber components; carbon black