

不同浓度恒粘剂对微生物凝固天然橡胶性能的影响

李建伟¹, 丁 丽¹, 黄红海¹, 赵立广¹, 李 云², 戴 拓¹, 吴 凡¹, 桂红星^{1*}

1. 中国热带农业科学院橡胶研究所/特种天然橡胶加工技术创新中心, 海南海口 571101; 2. 勐腊田野橡胶销售有限责任公司, 云南西双版纳 666303

摘 要: 天然橡胶在贮存、运输过程中橡胶分子链上的醛基发生缩合反应, 导致其塑性初值、门尼粘度等指标逐渐上升, 塑性保持率逐渐下降, 使得天然橡胶的塑炼、混炼等工序难度增加, 胶料耐氧化性能降低。为了减少天然橡胶分子链上的醛基缩合, 需制备粘度恒定的天然橡胶。本研究采用烷基酰肼化物(OP)溶液浸泡微生物凝固的天然橡胶, 分析 OP 溶液浓度、湿胶片浸泡时间对天然橡胶理化指标、硫化特性、物理机械性能以及贮存过程中天然生胶塑性初值、塑性保持率、门尼粘度硬化值的影响。结果表明: 天然生胶塑性初值、门尼粘度随着 OP 溶液浓度的增加呈现先增加后降低的变化趋势, 而塑性保持率则相反。加速贮存过程中, 不同浓度 OP 溶液浸泡的天然生胶塑性初值、门尼粘度均增加, 而其塑性保持率下降; 随着 OP 溶液浓度的增加, 天然生胶塑性初值、塑性保持率、门尼粘度的硬化值逐渐减小; OP 溶液浓度 $\geq 0.5\%$, 天然生胶塑性初值、门尼粘度的硬化值 ≤ 5 ; 湿胶片浸泡时间对天然生胶的理化指标及塑性初值、塑性保持率、门尼粘度的硬化值影响不明显。与对照样品(P_0)相比, 0.5%浓度 OP 溶液浸泡的天然橡胶(P_7 、 P_8 、 P_9), 其混炼胶的扭矩差值 ΔM 略高, 其硫化胶的拉伸强度、撕裂强度分别提高了 4.5%~14.2%、3.0%~8.5%; 此外, 湿胶片浸泡时间对其混炼胶的扭矩差值 ΔM 及硫化胶的拉伸强度、撕裂强度等影响显著。OP 溶液对天然橡胶具有较好的恒粘效果, 0.5%浓度 OP 溶液浸泡的天然橡胶物理机械性能优异, 且该生产工艺简单, 不会造成恒粘剂的浪费以及生产车间、周边环境的污染, 易于大规模推广应用。

关键词: 恒粘剂; 烷基酰肼化物; 微生物凝固; 物理机械性能

中图分类号: TQ332 文献标志码: A

Effect of Different Concentrations of Constant Adhesive on the Properties of Natural Rubber Solidified by Microbiological

LI Jianwei¹, DING Li¹, HUANG Honghai¹, ZHAO Liguang¹, LI Yun², DAI Tuo¹, WU Fan¹, GUI Hongxing^{1*}

1. Rubber Research Institute, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences / Processing Technology Innovation Centre of Special Natural Rubber, Haikou, Hainan 571101, China; 2. Mengla Tianye Rubber Sales Co., Ltd., Xishuangbanna, Yunnan 666303, China

Abstract: Natural rubber in the storage, transport process of rubber molecular chain on the aldehyde group condensation reaction, results in the plasticity initial value, mooney viscosity and other indicators gradually increased, plasticity retention rate gradually decreased, making it more difficult to increase the plasticizing and mixing processes of natural rubber, and reduces the oxygen aging resistance of the rubber. It is necessary to prepare natural rubber with constant viscosity to reduce the condensation of aldehyde groups in the molecular chain of natural rubber. Alkylhydrazine (OP) solution was used to soak natural rubber by microbial coagulation to analyse the effects of OP solution concentration and wet film soaking time on the physical and chemical indexes, vulcanization characteristics, physical and mechanical properties of natural rubber, plasticity initial value, plasticity retention rate and mooney viscosity

收稿日期 2024-09-11; 接受日期 2024-11-16

基金项目 国家重点研发计划项目 (No. 2022YFD2301203); 海南省重点研发专项 (ZDYF2024XDNY284); 国家天然橡胶产业技术体系建设专项 (No. CARS-33-JG1)。

作者简介 李建伟 (1990—), 男, 博士, 助理研究员, 研究方向: 天然橡胶加工与改性。*通信作者 (Corresponding author): 桂红星 (GUI Hongxing), E-mail: guihongxing@263.net。

hardening value of natural rubber during storage. The results showed that plasticity initial value and mooney viscosity of natural raw rubber increased first and then decreased with the increase of the concentration of OP solution, but the plasticity retention rate was opposite. During the accelerated storage process, the plasticity initial value and mooney viscosity of natural raw rubber soaked in different concentrations of OP solution increased, while its plasticity retention rate decreased. With the increase of OP solution concentration, the hardening value of plasticity initial value, plasticity retention rate and mooney viscosity gradually decreased. With the concentration of OP solution $\geq 0.5\%$, the hardening value of plasticity initial value and mooney viscosity were ≤ 5 . The effect of wet film soaking time on the physical and chemical indexes of natural raw rubber and the hardening values of the plasticity initial value, plasticity retention rate and mooney viscosity was not obvious. Compared with the control sample P_0 , the natural rubbers (P_7 , P_8 , and P_9) soaked in 0.5% concentration of OP solution had slightly higher torque difference values ΔM of their blends, the tensile strength and tear strength of vulcanized rubber increased by 4.5%–14.2% and 3.0%–8.5%, respectively. In addition, the soaking time of wet film had a significant effect on the torque difference ΔM of the rubber and the tensile strength and tear strength of the vulcanized rubber. OP solution had a good constant viscosity effect on natural rubber. 0.5% concentration of OP solution soaked natural rubber had excellent physical and mechanical properties, and the production process was simple, not causing the waste of constant viscosity agent and the pollution of the production workshop, surrounding environment, easy to large-scale promotion and application.

Keywords: constant adhesive; alkylhydrazine; microbial solidification; physical and mechanical properties

DOI: 10.3969/j.issn.1000-2561.2025.04.022

鲜胶乳主要来源于巴西三叶橡胶树,其经过过滤、稀释、凝固、压绉、造粒/挂片、干燥等工序制备成天然橡胶。天然橡胶作为一种综合性能优异的天然高分子材料,被广泛应用于国防、军工、工业、农业、交通运输以及医疗卫生等领域,与国家安全、经济建设和人民生活息息相关^[1]。而天然橡胶在运输、贮存过程中会出现硬化现象,使得天然生胶的塑性初值、凝胶含量、门尼粘度升高,塑性保持率下降,导致胶料后续的塑炼难度、加工能耗等增加,降低了胶料的塑炼效率和制品的合格率^[2-3]。恒定门尼粘度天然橡胶的研制一直是橡胶加工行业关注的焦点。国内外学者对天然橡胶的贮存硬化机制进行了大量的研究^[4-9],发现天然橡胶的贮存硬化有多种因素,其中橡胶分子链上的醛基引发的交联是形成天然橡胶贮存硬化的重要原因之一。因此,引入恒粘剂来抑制分子链上的醛基交联是制备恒粘天然橡胶的有效途径之一。

目前,生产上普遍采用盐酸羟胺、硫酸羟胺等羟胺类试剂来制备恒粘天然橡胶,其恒粘效果好且成本较低,但羟胺类试剂有毒,对人体健康有害,并被国家列入致癌物质行列;此外,羟胺类试剂对天然橡胶的理化性能、物理机械性能等产生不利影响,制备的恒粘天然橡胶遇高温恒粘效果失效^[10-13]。YU 等^[14]采用 2-巯基苯并噻唑(MBT)来制备恒粘天然橡胶,但 MBT 难溶解,

与天然橡胶的反应活性不高;随后,段志松等^[15]、廖建和等^[16]研发出促进 MBT 与天然橡胶反应的活性剂,提高了 MBT 与天然橡胶的反应活性,但制备的恒粘天然橡胶门尼粘度不稳定,且耐老化性能差。赵华强等^[17]采用烷基酰肼化物(OP)制备的恒粘天然橡胶,恒粘效果好且绿色环保,其物理机械性能优异,易于规模化生产。为探究 OP 对微生物凝固天然橡胶性能的影响,本研究考察了恒粘剂浓度、胶片浸泡时间等工艺对天然橡胶理化指标、硫化特性以及物理物理机械性能的影响,探明恒粘天然橡胶贮存过程中理化指标的变化规律,优选最佳的恒粘剂溶液浓度及胶片浸泡时间,为我国恒粘天然橡胶的制备提供技术支撑和理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料

鲜胶乳的干胶含量为 30%~35%,采自中国热带农业科学院试验场三队;烷基酰肼化物(OP),大冢材料科技(上海)有限公司生产;菌种为本研究团队筛选;氢氧化钠、浓硫酸、氨水、五氧化二磷、硫磺、促 M、氧化锌等均为国药集团化学试剂有限公司生产;糖蜜为市售产品。

1.2 方法

1.2.1 天然生胶制备 取过滤后的无氨鲜胶乳,将干胶含量稀释至 30%,加入 10%微生物凝固液

(以鲜胶乳的质量计),微生物凝固剂与鲜胶乳混合均匀,放置在室温条件下凝固,凝块熟化适宜时间后压缢(脱水)、水洗 2~3 次,挂片 2 d,将胶片浸泡于不同质量浓度的恒粘剂溶液中一定时间后捞出,再挂片 1 d,在 70 ℃条件下干燥胶片制备恒粘天然橡胶,恒粘剂浓度、浸泡时间以及样品编号见表 1。

表 1 OP 溶液浓度、浸泡时间以及样品编号
Tab. 1 OP solution concentration, soak time and sample number

样品编号 Sample number	OP 溶液浓度 OP solution concentration/%	浸泡时间 Soaking time/min
P ₀	0	0
P ₁	0.1	20
P ₂	0.1	40
P ₃	0.1	60
P ₄	0.2	20
P ₅	0.2	40
P ₆	0.2	60
P ₇	0.5	20
P ₈	0.5	40
P ₉	0.5	60
P ₁₀	1	20
P ₁₁	1	40
P ₁₂	1	60

1.2.2 天然生胶理化指标分析 按照 GB/T 4498.1—2013、GB/T 8086—2019、GB/T 8088—2008、GB/T 24131—2009、GB/T 3517—2014、GB/T 3510—2006、GB/T 1232.1—2016 标准测定天然生胶的灰分、杂质、氮含量、挥发物、塑性初值、塑性保持率和门尼粘度。

1.2.3 天然生胶加速贮存硬化值的测定 测试样品放入内置五氧化二磷(P₂O₅)的玻璃容器内,置于 60 ℃的恒温干燥箱内加速贮存 0、6、12、24、48 h,取出试样冷却至室温,采用华莱士塑性计和门尼粘度仪测定样品的塑性初值、塑性保持率和门尼粘度,计算加速贮存不同时间天然生胶的硬化值。

1.2.4 天然橡胶混炼胶制备 取 300 g 生胶,采用纯胶配方按照 GB/T 6038—2006 标准制备天然橡胶混炼胶,配方如下:天然生胶 100 g,硬脂酸 0.5 g,氧化锌 6.0 g,促 M 0.5 g,硫磺 3.5 g。

1.2.5 天然橡胶混炼胶硫化特性测试 取 5~6 g 混炼胶,采用密闭式硫化仪测定天然橡胶混炼胶

的硫化特性,测试条件:试验温度为 143 ℃,测试时间为 45 min,振荡频率为 1.7 Hz,振幅为 ±0.5°;根据公式扭矩差值(ΔM): $\Delta M=M_H-M_L$,ΔM 表示混炼胶的扭矩差值,反映了胶料的交联程度。

1.2.6 天然橡胶硫化胶制备 在平板硫化机上按照 143 ℃,30 min 的硫化条件制备天然橡胶硫化胶试片。

1.2.7 天然橡胶硫化胶物理机械性能测试 按照 GB/T 528—2009、GB/T 528—2008 标准,采用拉力试验机测定天然橡胶硫化胶的物理机械性能,拉力试验机的运行速率为 500 mm/min。

1.3 数据处理

采用 Excel 2010 软件进行数据统计和分析,采用 Origin 2021 软件制图。

2 结果与分析

2.1 天然生胶理化指标的对比分析

由表 2 可知,随着 OP 溶液浓度的增加,天然生胶的塑性初值、门尼粘度先增加后降低,而塑性保持率先降低后增加,说明低浓度 OP 溶液浸泡天然橡胶可以提高其网络交联程度,而高浓度 OP 溶液浸泡天然橡胶可以抑制分子链间支化和交联,从而有效控制天然橡胶相对分子质量的增加^[17];天然生胶的杂质、灰分、挥发分、氮含量未表现出明显的变化规律,说明 OP 溶液浓度对其影响不显著。当 OP 溶液浓度≥0.5%时,天然生胶的塑性初值、门尼粘度小于对照样 P₀,而塑性保持率大于对照样 P₀,说明适宜浓度 OP 对分子链间支化和交联有明显的抑制作用,提高了胶料的抗氧化老化性能^[18],这是因为 OP 可以钝化天然橡胶分子链上的醛基,阻止橡胶分子链上的醛基继续发生缩合反应,使得分子链间的交联减弱,导致相对分子质量减小;同时,胶料中保留了较多的天然防老剂,这是因为天然橡胶中的部分氨基酸是天然防老剂,随着橡胶分子链上的醛基与氨基酸缩合能力的减弱,受破坏的氨基酸含量减少,使得胶料中氨基酸含量增多。OP 溶液浓度相同时,胶片的浸泡时间对天然生胶塑性初值、塑性保持率、门尼粘度等的影响不明显。

2.2 天然生胶贮存硬化值的对比分析

由图 1 可知,随着贮存时间的延长,所有样品的塑性初值逐渐增加,其增加幅度不一致,说明贮存过程中的天然橡胶分子链发生了不同程度

表 2 恒粘剂溶液浓度及胶片浸泡时间对天然生胶理化指标的影响

Tab. 2 Effects of the constant adhesive solution concentration and film soaking time on physical and chemical indexes of natural raw rubber

样品编号 Sample number	杂质含量 Impurity content/%	灰分含量 Ash content/%	挥发分含量 Volatile content/%	氮含量 Nitrogen content/%	塑性初值 Plasticity initial value	塑性保持率 Plasticity retention index/%	门尼粘度 Mooney viscosity
P ₀	0.01	0.30	0.60	0.38	44.0	83	81
P ₁	0.01	0.30	0.61	0.37	49.0	82	81
P ₂	0.01	0.31	0.62	0.36	47.2	82	82
P ₃	0.01	0.30	0.61	0.37	48.1	83	81
P ₄	0.01	0.29	0.63	0.36	45.4	83	79
P ₅	0.01	0.31	0.62	0.37	44.7	85	77
P ₆	0.01	0.30	0.59	0.35	45.3	83	78
P ₇	0.01	0.28	0.62	0.35	41.4	87	78
P ₈	0.01	0.30	0.60	0.39	40.4	87	78
P ₉	0.01	0.30	0.62	0.36	40.8	86	77
P ₁₀	0.01	0.30	0.60	0.38	37.3	87	73
P ₁₁	0.01	0.30	0.58	0.38	38.7	86	74
P ₁₂	0.01	0.29	0.61	0.37	37.9	88	73

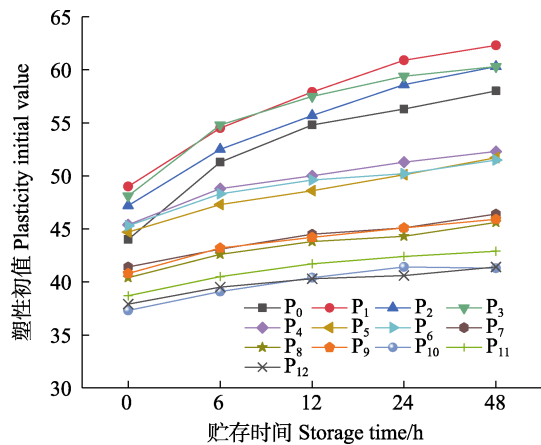


图 1 天然生胶塑性初值在贮存过程中的变化

Fig. 1 Changes in the plasticity initial value of natural raw rubber during storage

的交联，这是由于橡胶分子链上的醛基与氨基酸等发生了缩合反应^[6, 19]。贮存前期，天然生胶的塑性初值增幅较大，随着贮存时间的增加其塑性初值的增幅逐渐减小，说明贮存前期橡胶分子链间的交联作用强，随着贮存时间的增加，其橡胶分子链间的交联作用减弱，这是由于贮存前期橡胶分子链上的醛基反应活性高，随着交联反应的进行橡胶分子链上的醛基数量逐渐减少，其反应活性也逐渐减弱。OP 溶液浓度相同时，胶片浸泡不同时间后贮存过程中其塑性初值未表现出明显的变化规律。

由图 2 可知，贮存过程中，OP 溶液浸泡的天然生胶塑性初值的硬化值均小于对照样品 P₀，随着 OP 溶液浓度的增加，天然生胶塑性初值的硬

化值逐渐减小。OP 溶液浓度为 0.1% 时，天然生胶塑性初值的硬化值与 P₀ 相近，说明恒粘剂浓度低对天然橡胶分子链间交联的抑制作用不明显，原因在于低浓度恒粘剂对橡胶分子链上的醛基钝化作用较弱^[17]；OP 溶液浓度为 0.2% 时，天然生胶塑性初值的硬化值显著降低，与对照样品 P₀ 相比，其硬化值降低了 46%~49%；OP 溶液浓度为 0.5% 及以上时，天然生胶塑性初值的硬化值为 4.0~5.2，满足恒粘天然橡胶的生产要求。OP 溶液浓度相同时，胶片浸泡时间对其生胶塑性初值的硬化值影响不明显。

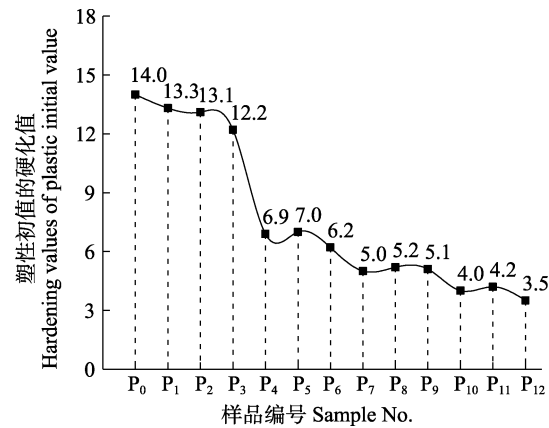


图 2 天然生胶塑性初值硬化值的变化规律

Fig. 2 Changing law of the plasticity initial hardening value of natural raw rubber

由图 3 可知，随着贮存时间的延长，所有样品的塑性保持率逐渐降低，其减幅不一致，说明贮存过程中的天然橡胶分子链发生了不同程度的

解缠, 抗氧化能力减弱, 这是因为天然生胶中保留的天然防老剂逐渐降解^[20-21]。贮存前期, 天然生胶的塑性保持率下降幅度较大, 随着贮存时间的延长其塑性保持率的下降幅度逐渐减小, 说明贮存前期胶料中的天然防老剂降解速率较快, 随着贮存时间的增加, 胶料中的天然防老剂含量逐渐减少而降解速率也逐渐减弱。相同贮存条件下, OP 溶液浓度为 0.5% 及以上时, 天然生胶的塑性保持率均高于对照样 P₀, 说明高浓度恒粘剂有利于改善胶料的抗氧化能力, 这可能是 OP 处理天然橡胶更多的天然防老剂 (磷脂、三烯生育酚、氨基酸、酚类、甜菜碱等) 保留在胶料中。

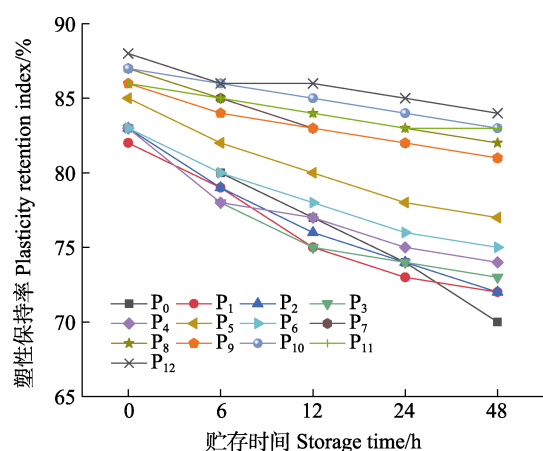


图 3 天然生胶塑性保持率在贮存过程中的变化

Fig. 3 Changes in plasticity retention index of natural raw rubber during storage

由图 4 可知, 贮存过程中, OP 溶液浸泡的天然生胶塑性保持率的硬化值均小于对照样品 P₀, 随着 OP 溶液浓度的增加, 天然生胶塑性保持率的硬化值逐渐减小。OP 溶液浓度为 0.5% 及以上时, 天然生胶塑性保持率的硬化值为 3.0~6.0, 比 P₀ 的硬化值降低了 23%~46%。OP 溶液浓度相同时, 胶片浸泡时间对其生胶塑性保持率的硬化值影响未表现出明显的变化规律。

由图 5 可知, 随着贮存时间的延长, 所有样品的门尼粘度逐渐增加, 与其塑性初值的变化趋势一致, 进一步证明了贮存过程中的天然橡胶分子链发生了不同程度的交联。未贮存的样品除外, 贮存相同时间时, 对照样 P₀ 的门尼粘度高于其他样品, 说明 OP 溶液可以抑制橡胶分子链的支化和交联, 改善胶料的加工性能。

由图 6 可知, 贮存过程中, OP 溶液浸泡的天然生胶门尼粘度的硬化值均小于对照样品 P₀, 随

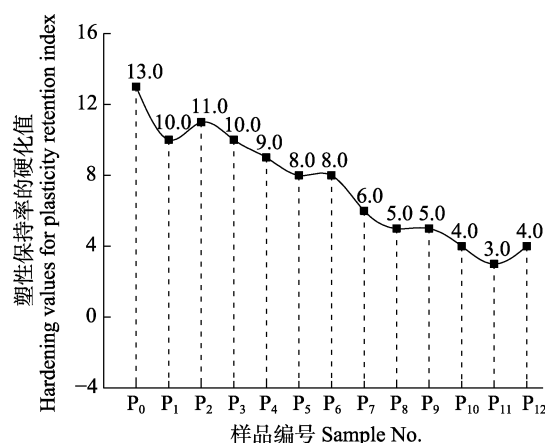


图 4 天然生胶塑性保持率值硬化值的变化规律

Fig. 4 Changing law of plasticity retention index hardening value of natural raw rubber

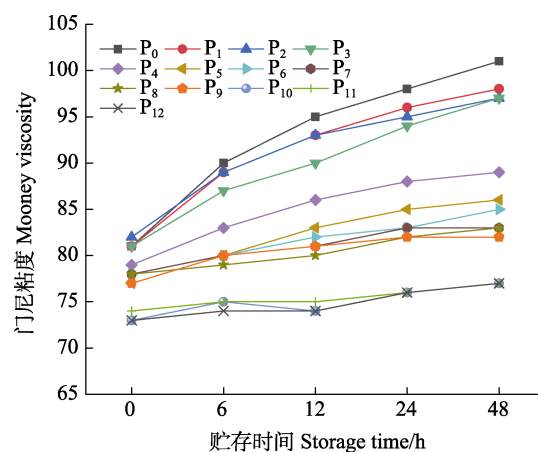


图 5 天然生胶门尼粘度在贮存过程中的变化情况

Fig. 5 Changes in Mooney viscosity of natural raw rubber during storage

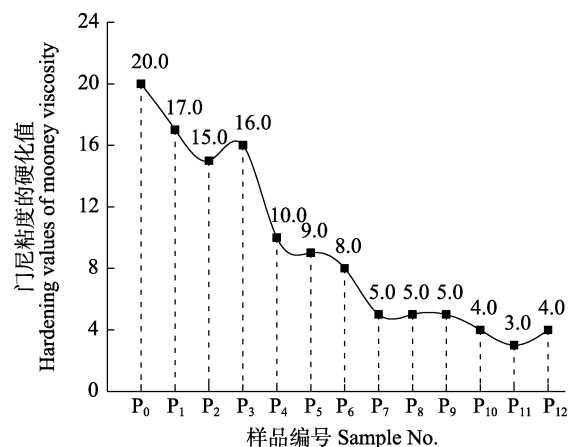


图 6 天然生胶门尼粘度硬化值的变化规律

Fig. 6 Changing law of hardening value of mooney viscosity of natural raw rubber

着 OP 溶液浓度的增加, 天然生胶门尼粘度的硬化值逐渐减小。与对照样 P₀ 相比, OP 溶液浓度

为 0.2%时，天然生胶门尼粘度的硬化值明显减小；OP 溶液浓度为 0.5%及以上时，天然生胶门尼粘度的硬化值为 3.0~5.0,比 P₀的硬化值降低了 75%~85%，说明恒粘剂对橡胶分子链间的交联抑制作用显著。OP 溶液浓度相同时，胶片浸泡时间对其生胶门尼粘度的硬化值影响也未表现出明显的变化规律。

综上所述，OP 溶液浓度为 0.2%时，天然生胶塑性初值、塑性保持率、门尼粘度的硬化值接近恒粘天然橡胶的硬化值；OP 溶液浓度为 0.5%时，天然生胶塑性初值、塑性保持率、门尼粘度的硬化值符合恒粘天然橡胶硬化值的要求。因此，优选 P₄~P₉ 样品与对照样品 P₀ 进行比较，分析恒粘剂浓度、胶片浸泡时间等对天然橡胶硫化特性及物理机械性能的影响。

2.3 天然橡胶混炼胶硫化特性的对比分析

由表 3 可知，P₄、P₅、P₆ 混炼胶的扭矩差值 ΔM 略小于对照样；P₇、P₈、P₉ 混炼胶的扭矩差值 ΔM 略大于对照样，说明 0.5%的恒粘剂溶液浓度可以改善天然橡胶混炼胶的交联程度，原因在于高浓度恒粘剂溶液改善了胶料的加工性能，在胶料混炼过程中配合剂分散均匀，使得配合剂与胶料接触充分，提高了硫化胶的交联网络^[22-23]。OP 溶液浓度为 0.5%时，随着胶片浸泡时间的增加天然橡胶混炼胶的交联程度也逐渐增加，说明高浓度 OP 溶液条件下延长胶片浸泡时间可以提高其硫化胶的交联网络。与对照样 P₀ 相比，随着 OP 溶液浓度及胶片浸泡时间的增加，混炼胶的焦烧时间（t₁₀）、正硫化时间（t₉₀）相差不大，未表现出明显的变化规律。

表 3 天然橡胶混炼胶的硫化特性
Tab. 3 Vulcanization characteristics of compound natural rubber

样品编号 Sample number	M _L /(dN·m)	M _H /(dN·m)	ΔM/(dN·m)	t _{S1} /min	t _{S2} /min	t ₁₀ /min	t ₅₀ /min	t ₉₀ /min
P ₀	0.60	6.27	5.67	2: 45	4: 17	2: 08	5: 56	19: 05
P ₄	0.65	6.25	5.60	2: 38	4: 10	2: 01	5: 45	18: 40
P ₅	0.79	6.44	5.65	2: 40	4: 10	2: 04	5: 46	19: 07
P ₆	0.84	6.48	5.64	2: 47	4: 21	2: 11	6: 00	19: 45
P ₇	0.92	6.60	5.68	2: 45	4: 12	2: 11	5: 49	19: 18
P ₈	0.82	7.19	6.37	2: 40	3: 54	2: 15	5: 50	18: 56
P ₉	1.04	7.55	6.51	2: 26	3: 36	2: 03	5: 37	20: 19

2.4 天然橡胶硫化胶物理机械性能的对比分析

由表 4 可知，与对照样 P₀ 硫化胶相比，P₄、P₅、P₆ 硫化胶的扯断伸长率较大，而 100%、300% 定伸应力及硬度略低；P₇、P₈、P₉ 硫化胶的拉伸强度、撕裂强度较大，而 100%、300%定伸应力与 P₀ 硫化胶相近。OP 溶液浓度为 0.5%时，随着胶片浸泡时间的增加天然橡胶硫化胶的拉伸强度、撕裂强度以及定伸应力也随之增加，说明高浓度 OP 溶液条件下延长胶片浸泡时间可以提高其硫化胶的物理机械性能，这是因为高浓度 OP 溶液处理可以减弱橡胶分子链间的交联，减小相对分子质量，混炼过程中橡胶配合剂在胶料中分散较好，使其硫化胶的交联程度增加。

3 讨论

天然橡胶在贮存过程中塑性初值、门尼粘度

不断增加，从而使胶料的塑炼、混炼等工序的难度增加，导致橡胶制品的一致性及其自动化生产程度降低，其制品的生产成本大大提高。因此，制备门尼粘度恒定的天然橡胶对橡胶制品质量的稳定就显得尤为重要。目前，实际生产中多采用盐酸羟胺、硫酸羟胺等羟胺类试剂制备恒粘天然橡胶，但羟胺类试剂具有较强的毒性对人体健康、生产设备等损害较大，制备的天然橡胶恒粘效果不稳定，产品性能低，已无法满足我国高端橡胶制品的用胶需求，因此，筛选新的恒粘剂是天然橡胶加工产业亟待解决的问题。

恒粘剂的筛选主要基于其能否与橡胶分子链上的醛基进行反应，阻止橡胶分子链上的醛基在贮存过程中发生缩合反应，制备出恒粘效果较好的天然橡胶。OP 作为一种绿色环保型恒粘剂，其分子链上含有酰胺基，反应活性高，与天然橡胶

表 4 天然橡胶硫化胶的物理机械性能
Tab. 4 Physical and mechanical properties of vulcanizates natural rubber

样品编号 Sample number	拉伸强度 Tensile strength/MPa	扯断伸长率 Elongation at break/%	100%定伸应力 Tensile stress at given elongation of 100%/MPa	300%定伸应力 Tensile stress at given elongation of 300%/MPa	撕裂强度 Tear strength/(kN·m ⁻¹)	邵尔 A 型硬度 Shore A hardness /HA
P ₀	21.10	822.50	0.76	1.53	25.11	36
P ₄	20.99	882.58	0.67	1.40	24.43	34
P ₅	21.05	870.38	0.67	1.42	25.31	34
P ₆	21.77	882.88	0.66	1.42	25.93	35
P ₇	22.04	810.40	0.76	1.53	25.88	36
P ₈	22.69	842.96	0.76	1.53	26.05	36
P ₉	24.10	805.67	0.82	1.64	27.24	34

分子链上的的醛基可以发生醛胺缩合反应，以钝化醛基，减弱橡胶分子链上的醛基缩合效应，降低橡胶分子链的交联程度，使得天然橡胶的门尼粘度稳定^[24]。

本研究采用不同浓度 OP 溶液处理微生物凝固天然橡胶，分析了 OP 溶液浓度及其处理时间对天然橡胶理化指标、贮存硬化值、硫化特性以及物理机械性能的影响，研究结果表明：0.5%及以上浓度 OP 溶液浸泡湿胶片制备的天然橡胶，贮存过程中天然生胶的塑性初值、门尼粘度的硬化值≤5，符合恒粘天然橡胶的检测标准；与对照样品 P₀相比,0.5%浓度 OP 溶液浸泡的天然橡胶，其硫化胶的拉伸强度、撕裂强度等均较高，说明适宜浓度 OP 溶液处理天然橡胶可以提高其硫化胶的物理机械性能。

从生产成本及其产品性能等角度考虑，可以采用浓度 0.5%的 OP 溶液来制备恒粘天然橡胶，其产品综合性能优异，能够满足高端制品专用天然橡胶的生产需求，同时 OP 具有高的安全性和环保型，因此在市场上极具推广应用前景。

参考文献

[1] 何映平. 天然橡胶加工学[M]. 海口: 海南出版社, 2007.
HE Y P. Natural rubber processing science[M]. Haikou: Hainan Publishing House, 2007. (in Chinese)

[2] 张会丰, 蒋冰清, 赵富春, 彭政, 廖双泉. 天然橡胶贮存过程中分子交联网络分析[J]. 热带作物学报, 2017, 38(5): 939-944.
ZHANG H F, JIANG B Q, ZHAO F C, PENG Z, LIAO S Q. Analysis of molecular crosslinking network during storage of natural rubber[J]. Chinese Journal of Tropical Crops, 2017, 38(5): 939-944. (in Chinese)

[3] 罗梓蓉, 张北龙, 陶金龙, 孔娜, 李志锋. 恒粘剂对微生

物凝固新鲜天然胶乳制备的恒粘天然橡胶性能的影响[J]. 橡胶工业, 2024, 71(2): 121-126.
LUO X R, ZHANG B L, TAO J L, KONG N, LI Z F. Effect of constant viscosity agents on properties of constant viscosity NR prepared by microbial coagulation of fresh natural latex[J]. China Rubber Industry, 2024, 71(2): 121-126. (in Chinese)

[4] TANGPAKDEE J, TANAKA Y. Characterization of sol and gel in Hevea natural rubber[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1997, 70(5): 707-713.

[5] 王启方, 曾宗强, 余和平. 天然橡胶贮存硬化研究进展[J]. 合成材料老化与应用, 2011, 40(3): 27-31.
WANG Q F, ZENG Z Q, YU H P. Progress in natural rubber storage hardening[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2011, 40(3): 27-31. (in Chinese)

[6] GREGORY M J, TAN A S. Some observations on storage hardening of natural rubber[J]. Proceedings of the International Rubber Conference, 1975(4): 2-4.

[7] BURFIELD D R. Epoxy groups responsible for crosslinking in natural rubber[J]. Nature, 1974, 249(5452): 29-30.

[8] AMNUAYPORN SRI S, NIMPAIBOON A, SAKDAPIPAN-CH J. Role of phospholipids and proteins on gel formation and physical properties of NR during accelerated storage[J]. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 2009, 62(3): 88-92.

[9] GAN S N, TING K F. Effect of treating latex with some metal ions on storage hardening of natural rubber[J]. Polymer, 1993, 34(10): 2142-2147.

[10] 张北龙, 黄红海, 王永周, 邓维用, 丁丽, 王平粤. 恒粘天然橡胶的老化特性[J]. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(6): 24-27.
ZHANG B L, HUANG H H, WANG Y Z, DENG W Y, DING L, WANG P Y. Aging characteristics of constant viscosity natural rubber[J]. Polymeric Materials Science and Engineering, 2012, 28(6): 24-27. (in Chinese)

[11] ZENG Z Q, YU H P, WANG Q F, WEI F Y, LIU H C. Viscoelastic properties of constant viscosity natural rubber with

- mercaptan[J]. *Advanced Materials Research*, 2014, 2954 (884/885): 353-358.
- [12] 龙春丞, 廖建和, 周娟, 陈永平, 王兵兵. 2-巯基苯并噻唑制备的恒粘天然橡胶加工性能的研究[J]. *热带作物学报*, 2015, 36(7): 1336-1341.
- LONG C C, LIAO J H, ZHOU J, CHEN Y P, WANG B B. Processing properties of constant viscosity natural rubber prepared with 2-mercaptobenzothiazole[J]. *Chinese Journal of Tropical Crops*, 2015, 36(7): 1336-1341. (in Chinese)
- [13] WANG Y Z, WANG P Y, ZHANG B L, HUANG H H, DING L, ZHANG F Q, FANG L, ZENG R Z. Effect of viscosity stabilizer on the properties and structure of raw constant viscosity rubber[J]. *Advanced Materials Research*, 2012: 947-951.
- [14] YU H P, ZENG Z Q, WANG Q F, LUO Y Y. Preparation of constant viscosity natural rubber with mercaptan[J]. *Kgk-Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 2011, 64(5): 30-34.
- [15] 段志松, 廖建和, 廖禄生, 陈永平, 从琴琴, 廖巧干. 恒粘剂 2-巯基苯并噻唑对天然橡胶性能的影响[J]. *橡胶工业*, 2013, 60(5): 279-283.
- DUAN Z S, LIAO J H, LIAO L S, CHEN Y P, CONG Q Q, LIAO Q G. Effect of viscosity stabilizer 2-mercaptobenzothiazole on properties of natural rubber[J]. *China Rubber Industry*, 2013, 60(5): 279-283. (in Chinese)
- [16] 廖建和, 廖禄生, 段志松, 陈永平, 章程辉. 一种硫醇类恒粘标准橡胶的生产方法: CN 102718892 A[P]. 2012-10-10.
- LIAO J H, LIAO L S, DUAN Z S, CHEN Y P, ZHANG C H. A production method of thiol-type constant viscosity standard rubber: CN 102718892 A[P]. 2012-10-10. (in Chinese)
- [17] 赵华强, 段雯雯, 李文博, 王岳坤, 王洪振, 辛振祥. 恒粘剂对杯凝胶可塑度及硫化胶性能的影响[J]. *高分子材料科学与工程*, 2019, 35(1): 84-88, 95.
- ZHAO H Q, DUAN W W, LI W B, WANG Y K, WANG H Z, XIN Z X. Effect of constant viscosity agent on the plastic and vulcanizate properties of natural rubber cup gel[J]. *Polymeric Materials Science and Engineering*, 2019, 35(1): 84-88, 95. (in Chinese)
- [18] SALOMEZ M, SUBILEAU M, INTAPUN J, BONFILS F, SAINTE-BEUVE J, VAYSSE L, DUBREUCQ E. Micro-organisms in latex and natural rubber coagula of *Hevea brasiliensis* and their impact on rubber composition, structure and properties[J]. *Journal of Applied Microbiology*, 2015, 117(4): 921-929.
- [19] SIN S W. Storage hardening in natural rubber, chemistry division report, No 76[R]. Rubber Research Institute of Malaya, 1969, 20(3): 10-15.
- [20] 黎沛森, 李小霞, 陈成海. 天然橡胶分子结构的研究——II. 天然橡胶分子关联及其对生胶性能的影响[J]. *热带作物学报*, 1988, 9(1): 73-82.
- LI P S, LI X X, CHEN C H. A study of molecular structure of natural rubber II. The crosslinking of NR molecules and its effects on raw rubber properties[J]. *Chinese Journal of Tropical Crops*, 1988, 9(1): 73-82. (in Chinese)
- [21] 丁玲, 李志辉, 杨慧, 王相鹏, 梁梨花, 钟建永, 邹友思. 天然橡胶的老化机理[J]. *高分子材料科学与工程*, 2018, 34(5): 76-83.
- DING L, LI Z H, YANG H, WANG X P, LIANG L H, ZHONG J Y, ZOU Y S. Aging mechanism of natural rubber[J]. *Polymeric Materials Science and Engineering*, 2018, 34(5): 76-83. (in Chinese)
- [22] 崔凌峰, 熊玉竹, 李鑫, 戴骏, 吴胜学, 王兵辉. 改性白炭黑在天然橡胶中的分散性及防老作用[J]. *高分子材料科学与工程*, 2017, 33(11): 125-131.
- CUI L F, XIONG Y Z, LI X, DAI J, WU S X, WANG B H. Dispersion and aging resistance of modified-SiO₂ in natural rubber[J]. *Polymeric Materials Science and Engineering*, 2017, 33(11): 125-131. (in Chinese)
- [23] 贾雷雷. 天然橡胶复合材料的制备与性能研究[J]. *化学与粘合*, 2021, 43(1): 37-40.
- JIA L L. Preparation and properties of natural rubber composite materials[J]. *Chemistry and Bonding*, 2021, 43(1): 37-40. (in Chinese)
- [24] 余尧. 天然橡胶的绿色改性及高性能天然橡胶复合材料的制备[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2021.
- YU Y. Green modification of natural rubber and preparation of high-performance natural rubber composites[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2021. (in Chinese)