热带作物学报 2025, 46(5): 1226–1237
Chinese Journal of Tropical Crops

离心处理对 2 个品系天然橡胶粒径、分子量及性能的影响

赵庆云[1]，范亿豪[1]，廖建和[1,2]，郑加刚[1]，廖小雪[1,2]，于人同[1, 2]，赵艳芳[1, 2*]

1. 海南大学材料科学与工程学院，海南海口　570228；2. 西双版纳合盛橡胶科技有限公司，云南西双版纳　666108

摘　要：天然橡胶（NR）作为重要的工业原料和战略资源，其组分结构与性能受橡胶树品系、加工方法等因素的影响，导致质量稳定性有较大差异。通过研究不同离心次数制备的天然橡胶的粒径与分子量变化，探讨其对橡胶组分与性能的影响，对获取高质量橡胶有重要意义。本研究选取热研 73397 和 PR107 两个橡胶品系，通过不同离心次数处理，探究其对胶乳粒径、生胶的分子量和理化性质、硫化胶性能的影响。结果表明：离心处理后，2 个品系胶乳的粒径均随离心次数的增加而增大，粒径分布更集中，热研 73397 的粒径大于 PR107；分子量随离心次数的增加而降低，分子量分布变窄；随着离心次数增加，2 个品系的灰分、凝胶含量、氮含量及门尼黏度均下降，硫化时间延长，但抵抗贮存硬化能力增强，拉伸强度和撕裂强度有所降低，2 个品系所得硫化胶的耐老化性随离心次数增加而降低。此外，离心处理提高了橡胶的玻璃化转变温度（T_g），增强了橡胶抗湿滑性能，橡胶的滚动阻力和生热性增加。

关键词：天然橡胶；胶乳粒径；分子量；理化性能；力学性能

中图分类号：S794.1　　**文献标志码：**A

Effects of Centrifugal Treatment on Particle Size, Molecular Weight, and Properties of Natural Rubber from Two Cultivars

ZHAO Qingyun[1], FAN Yihao[1], LIAO Jianhe[1,2], ZHENG Jiagang[1], LIAO Xiaoxue[1,2], YU Rentong[1,2], ZHAO Yanfang[1,2*]

1. School of Materials Science and Engineering, Hainan University, Haikou, Hainan 570228, China; 2. Xishuangbanna Halcyon Rubber Tech. Co., Ltd., Xishuangbanna, Yunnan 666108, China

Abstract: Natural rubber (NR) is an important industrial material and strategic resource. Its composition, structure, and properties are influenced by factors such as the rubber tree cultivar and processing methods, leading to significant variations in quality stability. By studying the changes in particle size and molecular weight of natural rubber prepared through different centrifugation cycles, this research explored the effects on rubber composition and performance, which is crucial for obtaining high-quality rubber. In this study, two rubber cultivars, Reyan 73397 and PR107, were selected to investigate the impact of different centrifugation cycles on the particle size of latex, molecular weight, physicochemical properties of raw rubber, and vulcanized rubber properties. After centrifugation, the particle size of the latex from both cultivars increased with the number of centrifugation cycles, and the particle size distribution became more concentrated, with Reyan 73397 having a larger particle size than PR107. The molecular weight decreased, and the molecular weight distribution narrowed as the centrifugation cycles increased. With more centrifugation cycles, the ash content, gel content, nitrogen content, and Mooney viscosity of both cultivars decreased, the vulcanization time extended, but the resistance to storage hardening increased. However, the tensile strength and tear strength were reduced. The aging resistance of the vulcanized rubber from both cultivars decreased with the increase of centrifugation cycles. Furthermore, centrifugal treatment increased the glass transition temperature (T_g) of the rubber, enhanced its resistance to wet sliding, and increased the rolling resistance and heat build-up of the rubber.

Keywords: natural rubber; latex particle size; molecular weight; physicochemical properties; mechanical properties

收稿日期　2024-12-05；**接受日期**　2025-01-11

基金项目　国家重点研发计划项目（No. 2022YFD2301202）；海南大学热带高效农业产业技术体系专项（No. THAITS-3）。

作者简介　赵庆云（2000—），男，硕士研究生，研究方向：天然橡胶及复合材料。*通信作者（Corresponding author）：赵艳芳（ZHAO Yanfang），E-mail：zhaoyanfang818@163.com。

DOI: 10.3969/j.issn.1000-2561.2025.05.021

天然橡胶（NR）由于兼具高弹性、耐疲劳、抗撕裂、低生热等诸多优良特性，在国防军工和国民经济领域有着不可取代的地位[1-3]。作为一种天然合成高分子，由于其生物合成受橡胶树品系、粒径及分子量差异、非胶组分差异、加工方法等诸多因素影响，导致其结构和性能存在较大变异性，质量稳定性差。

在实际种植和培育橡胶树的过程中，形成了诸多橡胶树品系，如 RRIM600、热研 72059、PR107、云研 772、热研 73397 等[4-6]。不同品系橡胶树在种植和培育过程中对气候、土壤等诸多因素的响应不同，加上不同品系本身的基因变异，各个品系的天然橡胶在成分组成、结构组分差异（如蛋白质、酯含量等）[7-10]、分子量及分子量分布、非胶组分的种类和含量上均表现出各自独有的特性，进而影响到后续制品的各项性能[11-13]。不同品系天然生胶的性能不同，在进行一些品系对比时，热研 73397 品系天然生胶加工性能较为优异，硫化胶所需正硫化时间较其他品系更长[14]。同样，对于混炼胶的硫化特性以及硫化胶的机械性能，不同品系之间也有差异[15-16]。

橡胶粒子的粒径是天然胶乳中引起结构和性能变化的因素，对胶乳离心处理能得到粒径小但数量众多的小橡胶粒子和量少但粒径大的大橡胶粒子。在离心制备浓缩胶乳的过程中粒径较小的橡胶粒子随胶清流出，同时大量游离蛋白也随之被带走[17]。不同品系不同粒径大小的橡胶粒子非胶组分含量、支化和凝胶含量表现出显著差异，小橡胶粒子中凝胶含量明显高于大橡胶粒子，不同粒径橡胶粒子分子量及其分布也不尽相同[18]，小橡胶粒子显示为单峰分子量分布且平均分子量较高，大橡胶粒子表现为双峰分布[19]。小橡胶颗粒中的橡胶链较长，大橡胶颗粒的分子量分布较宽，由小橡胶颗粒和大橡胶颗粒的乳胶制备的天然橡胶的结构和性能有明显差异[20-21]。分子量分布与粒径大小及磷脂存在密切关系，大橡胶粒子包含主要源自磷脂的支化点，以形成支化结构；小橡胶粒子主要由线性分子组成，没有或存在少量支化[22-23]。SRIRING 等[24-26]研究得到大橡胶粒子橡胶含有较多磷脂，形成较强的天然网络。小橡胶粒子中含量较高的蛋白质，其促硫化作用得以凸显，且具有较大比表面积和较高蛋白质含量使得其具有更高的交联密度[27]。除磷脂外，蛋白质以及一些金属离子也参与橡胶支化结构的形成[28-29]。

大多离心研究只针对于单一品系进行，研究离心次数对不同品系橡胶粒径、分子量、理化性质、硫化胶性能等未见报道。因此，本研究对天然胶乳进行不同离心次数处理，探究离心处理对 2 个品系橡胶粒径、分子量、理化性质、硫化胶性能等的影响，建立天然橡胶粒径大小分布、分子量大小分布与性能的对应关系，明确影响胶乳品质的核心指标，为高品质胶乳核心质量指标的确定提供依据。

1　材料与方法

1.1　材料

1.1.1　*主要材料与试剂*　新鲜天然胶乳购自中国热带农业科学院试验场；乙酸购自广东光华科技股份有限公司；促进剂 M 购自上海麦克林生化科技股份有限公司；硬脂酸、氧化锌、五氧化二磷（P_2O_5）购自国药集团化学试剂有限公司；四氢呋喃、硫酸购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司；硫黄：市售；十二烷基硫酸钠（SDS）购自上海易恩化学技术有限公司。

1.1.2　*主要仪器*　LX-460 碟式分离机（浙江轻机离心机制造有限公司）、LA-960 激光粒度仪（Horiba）、Agilent 1260 Infinity II 凝胶渗透色谱仪(安捷伦)、XK160-320 开放式炼胶机（扬州市道纯试验机械厂）、MDR-2000E 无转子硫化仪、MV_2-2000 门尼黏度仪（无锡市蠡园电子化工设备有限公司）、KS-II 快速塑性计、RPI-140 老化箱（北京澳玛琦科技发展有限公司）、XHS 邵尔硬度计（营口市材料试验机有限公司）、BHO-401A 老化试验箱（上海一恒科学仪器有限公司）、凯氏定氮仪（济南海能仪器股份有限公司）、AL-7000-SU2 万能拉力试验机（高铁科技股份有限公司）、DISCOVER DSC250 差示扫描量热仪（美国热分析仪器公司）、TL9000 热重分析仪（Perkin Elmer）、动态机械分析仪（德国耐驰）。

1.2　方法

1.2.1　*不同离心次数天然胶乳的制备*　将所取的 2 个品系新鲜胶乳（原乳）经补氨处理后，加入 0.2%的 SDS，搅拌均匀，采用工厂的离心机进行

离心处理，分别得到离心1次、2次的浓缩胶乳，再根据其干胶体积比为1∶1分别将原乳、离心1次、离心2次的浓缩胶乳进行两两混合，得到6个不同胶乳样品，分别将其编号为FNRL、L_1、L_2、FL_1、FL_2、L_{12}。

1.2.2 生胶的制备 将所得胶乳样品稀释到25%，使用乙酸进行凝固。凝块熟化24 h，采用压片机和绉片机进行脱水、压绉，制成厚度约5~8 mm表面具有菱形花纹的胶片。将压绉所得胶片放于阴凉通风处进行挂片，3 d后放入烘房中进行干燥，得到天然橡胶生胶。

1.2.3 混炼胶及硫化胶的制备 按照纯胶配方每100 g天然橡胶添加硫黄3.5 g，氧化锌6 g，硬脂酸0.5 g，促进剂M 0.5 g，将生胶与配合剂在开炼机上混炼得到混炼胶。混炼胶经适当停放后，采用无转子硫化仪测试混炼胶的硫化特性，并用平板硫化机按照145 ℃×t_{90}进行硫化，制得硫化胶。

1.2.4 项目测试 （1）胶乳粒径。采用LA-960激光粒度分析仪分析，胶乳遮光度为1.388，水为介质。天然橡胶生胶的分子量及分子量分布采用凝胶渗透色谱表征，溶剂为四氢呋喃。

（2）灰分含量。灰分含量根据GB/T 4498—1997标准进行测试。氮含量按照GB/T 8088—2008标准测定。

（3）凝胶含量。称取约0.1 g的天然橡胶生胶（记为m_0），以四氢呋喃作为溶剂，浸泡1周后，采用GL-21M冷冻离心机进行离心分离，得到沉淀物。取一个称量皿，称取重量（m_1），将沉淀物倒入其中，在100 ℃下烘干至恒重，然后称取总重量（m_2）。凝胶含量（A）计算公式：

$$A=\frac{(m_2-m_1)}{m_0}\times 100\% \quad (1)$$

（4）塑性初值（P_0）。P_0按照GB/T 3510—1992，采用KS-II快速塑性计进行测试，温度为100 ℃，预热1 min，测试4 min。P_{30}按照GB/T 3517—2002标准，采用老化试验箱对样品进行老化（140 ℃，30 min），采用KS-II快速塑性计进行测试。塑性保持率（PRI）的计算公式：

$$\mathrm{PRI}=\frac{P_{30}}{P_0}\times 100\% \quad (2)$$

（5）门尼黏度。门尼黏度按照GB/T 1232.1—2000标准进行测试，测试温度为100 ℃，时间为4 min。

（6）差示扫描量热分析（DSC）。剪取3~10 mg生胶试样，测试的温度范围–80~80 ℃，升温速率为10 ℃/min。热重分析（TGA），剪取3~10 mg生胶试样，测试的温度范围为室温至600 ℃，以10 ℃/min速率升温，N_2气氛。

（7）硫化特性和物理机械性能。硫化特性和物理机械性能按照GB/T 16584—1996标准，取5~6 g混炼胶在无转子硫化仪上进行测试，测试温度为145 ℃。

（8）其他指标测定。按照GB/T 528—1998、GB/T 529—2008标准对硫化胶拉伸强度进行测定；按照GB/T 531.1—2008标准测试硫化胶的硬度；按照GB/T 528—1998标准对试样进行老化试验。

（9）动态热机械分析。测试条件：N_2气氛、应变0.1%、频率10 Hz、温度范围–80~80 ℃、升温速率3 ℃/min。

1.3 数据处理

所有数据均取3次重复平均值，采用Origin软件进行数据处理及分析。

2 结果与分析

2.1 胶乳粒径

由图1可知，热研73377和PR107两个品系的胶乳离心后胶乳粒径分布曲线发生右移，且橡胶粒子的平均粒径随离心次数梯度递增，粒径分布也愈发集中，混合样品居于二者之间。不同离心次数胶乳的粒径D50、D90同图1所示趋势一致，D50、D90粒径随离心次数递增，混合样品居于二者之间。同时，不同品系胶乳的粒径有一定差别，热研73397的粒径大于PR107。总体而言，1次离心能使胶乳粒径增幅增大，2次离心增幅减缓。在相同处理条件下，2个品系粒径存在差异，也说明橡胶的粒径受到橡胶品系的影响。

2.2 分子量大小及其分布

由图2可知，离心处理能降低天然橡胶的数均分子量（M_n）、重均分子量（M_w），与粒径变化趋势相反。热研73397的M_n、M_w均随离心次数的增加而降低；PR107的M_w随离心次数增加而降低，而M_n只表现出离心后的降低趋势。混合样品的M_n和M_w无明显变化。

在相同处理条件下，PR107的M_n和M_w较热研73397大。但二者变化幅度趋势相同，其中离心1次降低的幅度较大，离心2次降低的幅度稍小。

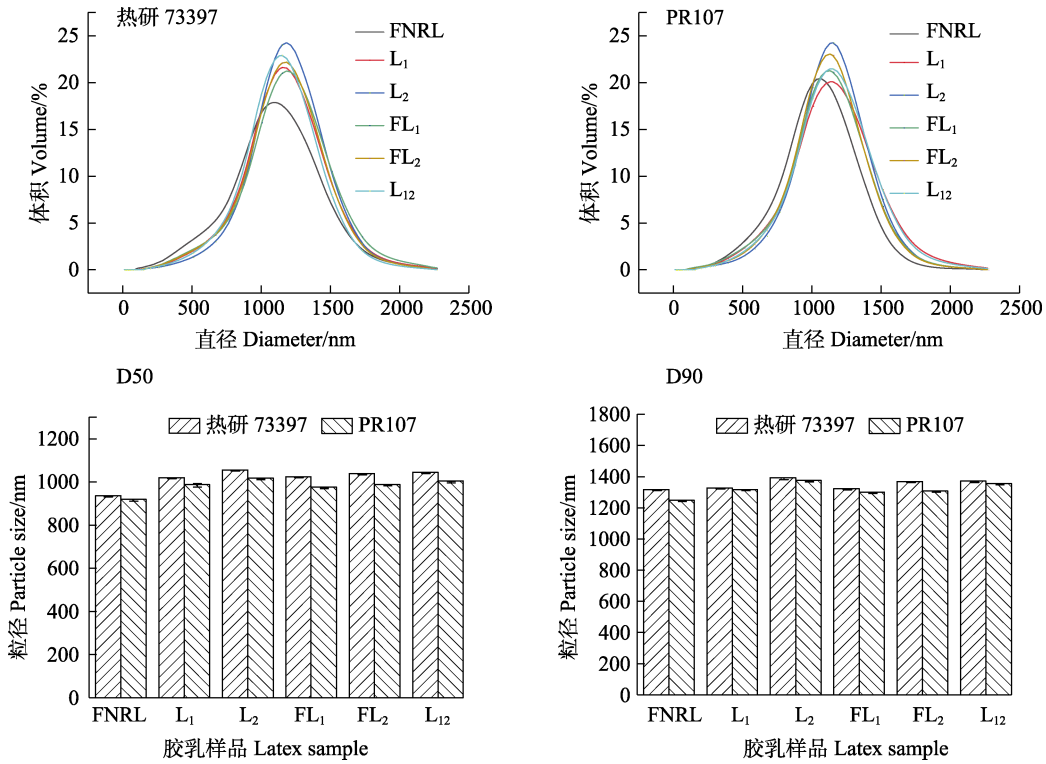

图 1　2 个品系不同离心次数胶乳的粒径分布曲线

Fig. 1　Particle size distribution curves of latex from two cultivars with different centrifugation cycles

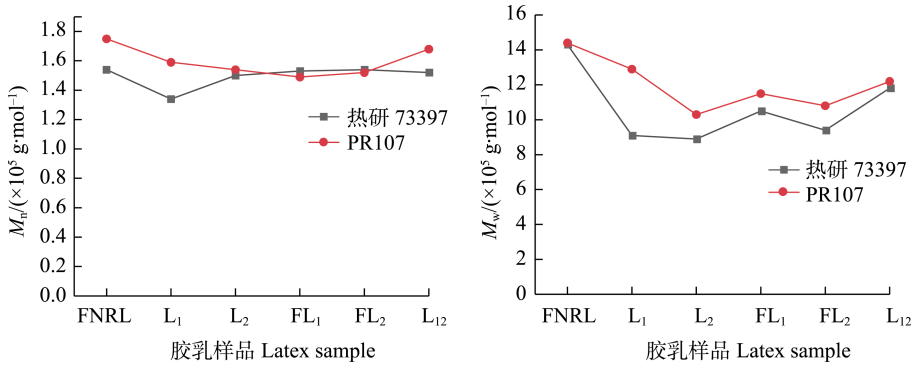

图 2　2 个品系不同离心次数橡胶分子量大小及分布

Fig. 2　Molecular weight and distribution of rubber from two cultivars with different centrifugation cycles

由表 1 可知，2 个品系的分子量分布系数（PDI）表现出相同的趋势，均随着离心次数的增加，PDI 减小，即分子量分布变窄，对于混合样品，M_w、M_n 和 PDI 趋势不明显。2 个品系的 PDI 差异较大，在相同处理条件下表现出不同特征。可见，天然橡胶分子量与橡胶粒子粒径之间的关系受到橡胶树品系的影响，离心对热研 73397 的影响更大。

2.3　天然橡胶生胶性能

2.3.1　生胶理化性能及门尼黏度　2 个品系不同离心次数所得天然生胶的灰分含量、氮含量、凝胶含量、门尼黏度测试结果如图 3 所示。离心后的橡胶其灰分随离心次数梯度下降，混合样品介于二者之间，且 PR107 各项数值大于热研 73397。原因是在离心过程中，密度较大的无机盐和杂质随胶清流走，但密度小的并没有除去，随浓缩胶乳流走。2 个品系原乳制成的干胶中，PR107 的

表 1　2 个品系不同离心次数橡胶分子量分布系数（PDI）

Tab. 1　Molecular weight distribution coefficients (PDI) of rubber from two cultivars with different centrifugation cycles

品系 Cultivar	分子量分布系数 PDI					
	FNRL	L_1	L_2	FL_1	FL_2	L_{12}
热研 73397	9.274	6.841	5.960	6.870	6.093	7.729
PR107	8.242	8.129	6.701	7.716	7.131	7.292

灰分含量明显高于热研 73397，表明 PR107 中无机盐含量明显高于热研 73397。

由 2 个品系不同处理方式的氮含量可知，以原乳所制备的干胶中，2 个品系样品的氮含量相差不大，但氮含量均为最高。这是由于粒径较小的橡胶粒子携带蛋白质含量较高或者一些游离蛋白随离心分离被除去，导致各级分样品的氮含量均随离心次数增大而降低。相较于 PR107，热研 73397 经过 1 次离心分离后的样品氮含量降幅较大，可能是热研 73397 品系的原乳中含有较多游离蛋白，在离心分离过程中残留在胶清中。而对于 2 个品系的混合样品，都居于混合前的 2 个样品之间。在不同品系中，氮含量与粒子粒径的关系变化规律一致，但同一处理条件下的氮含量不尽相同，这表明天然橡胶的组分构成与粒子粒径的关系受橡胶树品系的影响[30]。

离心后 2 个品系橡胶的凝胶含量均有下降趋势，且随离心次数的增加而降低，PR107 各级凝胶含量明显高于热研 73397。且 PR107 在相同处理条件下 M_n 和 M_w 均大于热研 73397，其粒径均小于热研 73397，表明橡胶凝胶含量大小不仅受到品系的影响，还与橡胶粒径及其分子量之间有很大联系。即橡胶粒子产生凝胶的机制和程度在不同品系的橡胶树中有所不同，橡胶分子结构与粒子粒径的关系受到橡胶树品系的影响。

2 个品系的门尼黏度有一定差别，PR107 明显高于热研 73397。热研 73397 离心 1 次对门尼黏度的影响较大，但 PR107 离心 2 次后的门尼黏度与离心 1 次差别不大，结合其氮含量趋势来看，橡胶的门尼黏度与其蛋白质之间有一定的联系，蛋白质促进橡胶中一些网络结构的形成，使其门尼黏度增大。

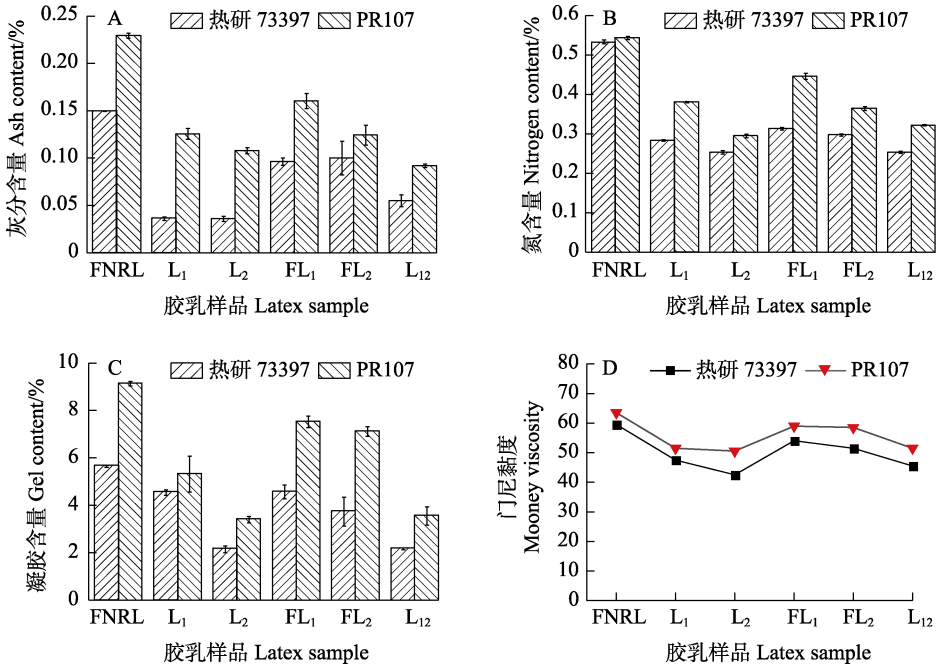

图 3　2 个种品系不同离心次数橡胶生胶理化性能

Fig. 3　Physicochemical properties of raw rubber from two cultivars with different centrifugation cycles

2.3.2　*门尼应力松弛*　门尼应力松弛与网络结构相关，网络结构密度越高松弛速率越慢，达到平衡时门尼黏度保持率越高。热研 73397 和 PR107 不同离心次数样品的门尼应力松弛曲线如图 4 所示。离心后热研 73397 橡胶的松弛速率变快，门尼黏度保持率变低，且随离心次数增加松弛速率加快，混合后样品能明显提高其门尼黏度保持率。离心同样使 PR107 橡胶松弛速率加快，门尼黏度保持率降低，但随离心次数增加，其门尼黏度保持率几乎不变，混合样品同样无明显变化。由上述分析可知，胶乳离心次数能降低橡胶缠结网络结构，生胶加工中有增塑作用。

2.3.3　*生胶 P_0 和 PRI*　2 个种品系不同离心次数所得天然橡胶生胶的 P_0、PRI 和加速贮存硬化值（ΔP）测试结果如图 5 所示。对于未经离心处理（原乳）的 2 个品系天然橡胶，以 PR107 的 P_0

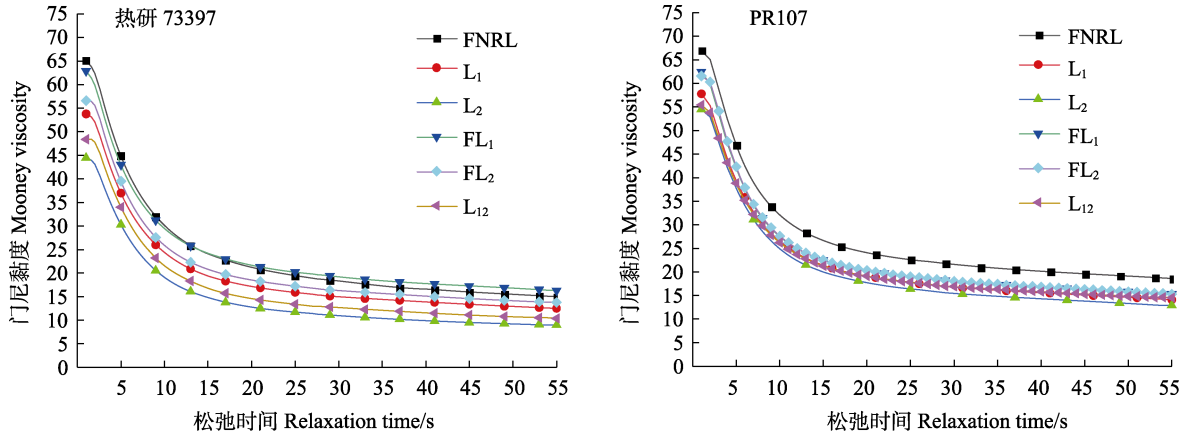

图 4　2 个品系不同离心次数橡胶生胶门尼应力松弛曲线

Fig. 4　Mooney stress relaxation curves of raw rubber from two cultivars with different centrifugation cycles

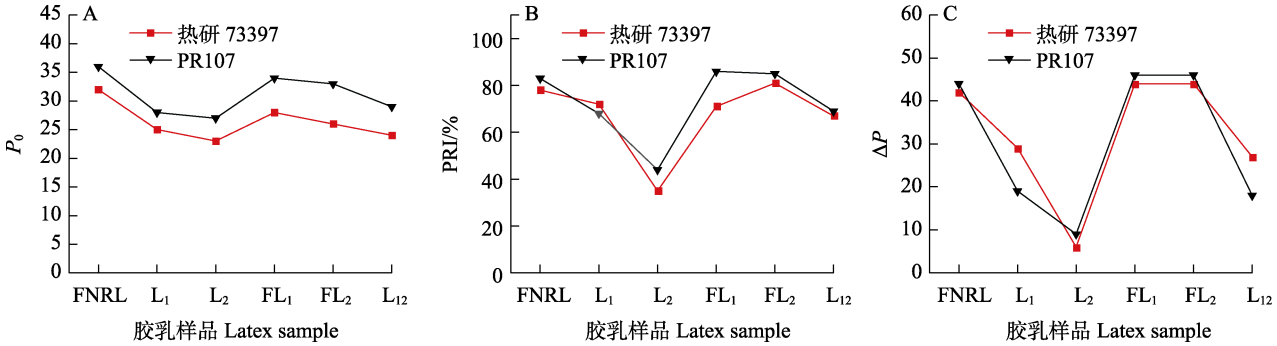

图 5　2 个品系不同离心次数橡胶生胶性能

Fig. 5　Raw rubber properties of two cultivars with different centrifugation cycles

值最高，表明其分子量较大，热研 73397 的 P_0 值较低，表明其分子量较小，这与图 2 所测结果相符。2 个品系的 PRI 均高于 60，其大小顺序为 PR107 > 热研 73397，表明 PR107 生胶耐老化性更优。随着离心次数的增加，2 个品系的 P_0、PRI 均呈现下降趋势，且离心 1 次的下降幅度最大，离心 2 次的样品性能与 1 次相近，混合样品的性能基本介于二者之间，这是由于橡胶中蛋白质能提高橡胶的耐老化性，而胶乳经过离心后使得蛋白质减少，从而橡胶的耐老化性降低。其 ΔP 随离心次数的增加而递减，表明离心后其抵抗贮存硬化效果明显。2 个品系的原乳与离心后样品混合后，其贮存硬化明显，因为鲜胶乳经离心后，其中某些易使橡胶发生贮存硬化的物质被除去，使橡胶的交联网络难以形成。

2.4　天然橡胶混炼胶的硫化特性

由图 6、表 2 可知，就原乳样品而言，PR107 的焦烧时间（t_{10}）、正硫化时间（t_{90}）较长；热研 73397 稍短，最高转矩（M_H）、最低转矩（M_L）、M_H-M_L 二者相近。整体来看，PR107 的硫化时间短于热研 73397，这是因为蛋白质在橡胶中有促进硫化作用，PR107 中蛋白质含量高于热研 73397，从而使得硫化时间缩短。热研 73397 经离心后，其混炼胶的 t_{10} 和 t_{90} 明显增加，说明离心处理能增加天然橡胶的加工操作安全性，但也延长了硫化时间。离心 1 次的 t_{10} 和 t_{90} 较离心 2 次长，说明再次离心能缩短硫化时间，起到加速硫化的作用。对于 PR107，其离心 1 次后混炼胶的 t_{10} 和 t_{90} 明显增加，但离心 2 次后其混炼胶的 t_{10} 和 t_{90} 低于原乳，说明 2 次离心有促进硫化的作用。对于混合后的胶样，热研 73397 原乳混合样品介于二者之间，1 次与 2 次混合样品凸显 1 次离心特性，PR107 无明显规律。热研 73397 混炼胶的 M_H、M_L 以及 M_H-M_L 值均随离心次数的增加而下降，其胶料硬度降低，流动性增加；PR107 离心后混炼胶的 M_H、M_L 以及 M_H-M_L 均降低，2 次离心大于 1 次离心。总的来说，离心对天然橡胶的焦烧时间和硫化时间影响较大，胶样的硫化特性受到橡胶品系的影响。

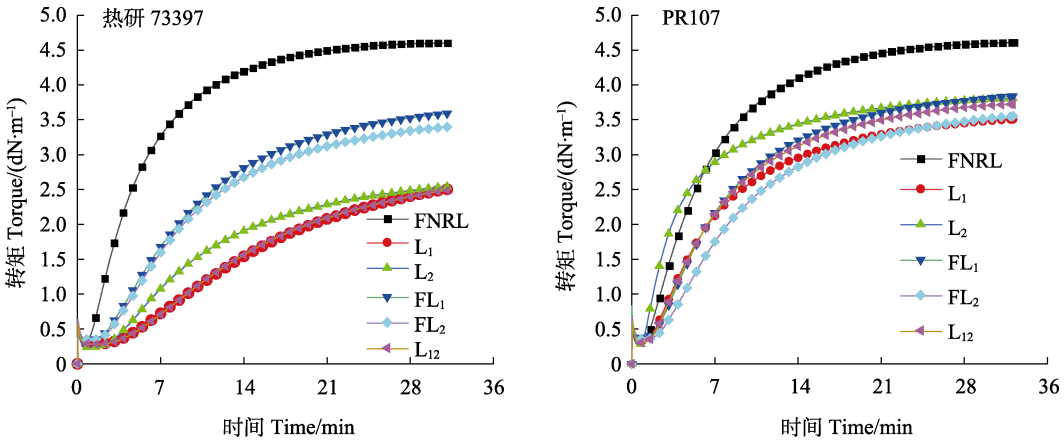

图 6　2 个品系不同离心次数橡胶混炼胶硫化曲线

Fig. 6　Cure curves of compound rubber from two cultivars with different centrifugation cycles

表 2　2 个品系不同离心次数橡胶混炼胶的硫化特性

Tab. 2　Vulcanization characteristics of compound rubber from two cultivars with different centrifugation cycles

胶乳样品 Latex sample	品系 Cultivar	硫化时间 Sulfurization time/min		转矩 Torque/(dN·m^{-1})		
		t_{10}	t_{90}	M_H	M_L	M_H-M_L
FNRL	热研 73397	1.44	14.04	4.599	0.339	4.260
	PR107	2.07	15.33	4.606	0.355	4.251
L_1	热研 73397	5.38	33.28	2.632	0.263	2.369
	PR107	2.25	19.45	3.538	0.308	3.230
L_2	热研 73397	3.55	24.46	2.597	0.231	2.366
	PR107	1.24	14.55	3.816	0.270	3.546
FL_1	热研 73397	3.22	23.15	3.692	0.332	3.360
	PR107	2.54	19.26	3.876	0.374	3.502
FL_2	热研 73397	3.36	23.01	3.488	0.343	3.145
	PR107	3.22	22.54	3.641	0.347	3.294
L_{12}	热研 73397	5.40	33.14	2.769	0.278	2.491
	PR107	2.36	19.16	3.749	0.303	3.446

2.5　天然橡胶硫化胶的性能

2.5.1　*物理机械性能*　由图 7A 可知，离心后橡胶撕裂强度下降，热研 73397 较 PR107 降幅明显。PR107 离心 1 次和离心 2 次撕裂强度无明显差异。由图 7B、图 7C 所示，300%定伸应力所呈现的趋势与撕裂强度基本一致。2 个品系的橡胶离心后拉断伸长率上升，拉断伸长率基本在 830%左右。由表 3 可知，2 个品系原乳所制硫化胶的硬度相近，混合胶样也在二者之间，基本与硫化特性中 M_H 值的变化趋势一致。

2.5.2　*热空气老化性能*　各样品硫化胶经 100 ℃×24 h 老化后的性能如表 4 所示。离心次数对橡胶的耐老化性能影响较大。2 个品系天然橡胶老化后的邵尔 A 硬度变化相似，对比发现，随离心次数增加，硫化胶耐老化性降低，2 次离心耐老化性较差。由硬度变化、拉伸强度保持率、拉断伸长率保持率可知，PR107 的耐老化性能较好。

2.6　微观性能

2.6.1　*生胶 DSC*　采用 DSC 对热研 73397、PR107 生胶进行测试，结果如图 8、表 5 所示。离心导致生胶玻璃化转变温度（T_g）稍有升高，说明离心前橡胶中分子链更难发生运动，与生胶样品高硬度的表现相一致。PR107 的 T_g 低于热研 73397，表明橡胶的 T_g 一定程度上受到橡胶品系的影响，但 2 个品系主要成分均为橡胶烃，从各样品的 T_g 来看总体差异不大，均在−63 ℃左右。

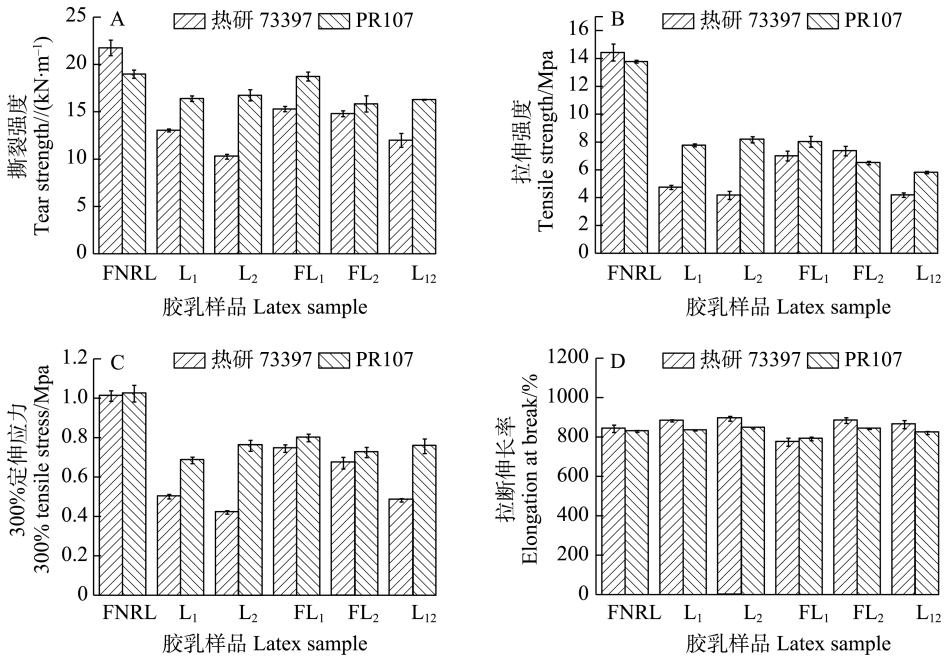

图 7　2 个品系不同离心次数橡胶硫化胶力学性能

Fig. 7　Mechanical properties of vulcanized rubber from two cultivars with different centrifugation cycles

表 3　不同品系不同离心次数硫化胶样品的邵尔 A 硬度

Tab. 3　Shore A hardness of vulcanized rubber samples with different centrifugation cycles from different cultivars

品系 Cultivar	邵尔 A 硬度 Shore A hardness/HA					
	FNRL	L_1	L_2	FL_1	FL_2	L_{12}
热研 73397	43	37	35	40	39	36
PR107	44	39	38	42	40	40

表 4　2 个品系不同离心次数橡胶硫化胶老化后的物理性能

Tab. 4　Physical properties of vulcanized rubber after aging from two cultivars with different centrifugation cycles

胶乳样品 Latex sample	品系 Cultivar	邵尔 A 硬度 Shore A hardness/HA	拉伸强度保持率 Tensile strength retention rate/%	拉断伸长率保持率 Tensile elongation retention rate/%
FNRL	热研 73397	–5	65	69
	PR107	–5	66	70
L_1	热研 73397	–7	50	61
	PR107	–7	54	66
L_2	热研 73397	–11	23	40
	PR107	–10	26	41
FL_1	热研 73397	–8	34	55
	PR107	–8	36	58
FL_2	热研 73397	–9	37	50
	PR107	–10	34	52
L_{12}	热研 73397	–11	33	42
	PR107	–11	26	43

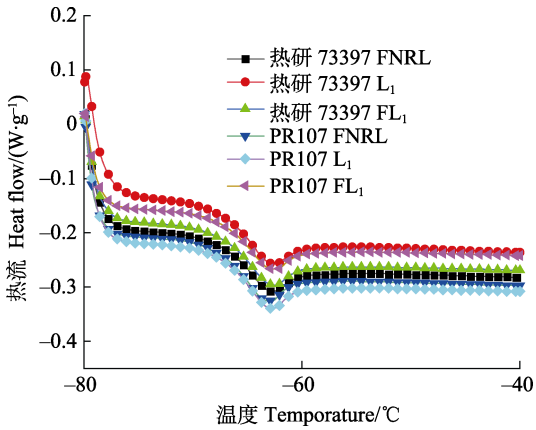

图 8　热研 73397 及 PR107 生胶的 DSC 曲线

Fig. 8　DSC curves of raw rubber from Reyan 73397 and PR107

表 5　生胶的玻璃化转变温度变化

Tab. 5　Glass transition temperature of raw rubber

品系 Cultivar	T_g/℃		
	FNRL	L_1	FL_1
热研 73397	–62.97	–62.81	–62.77
PR107	–63.17	–62.92	–62.81

2.6.2　生胶 TG 及 DTG　2 个品系的 TG 及 DTG 曲线如图 9 所示。2 个品系都只有一条分解峰。表 6 为 2 个品系生胶热失重数据，2 个品系离心后其初始降解温度（T_0）均有升高趋势，因为胶乳离心后蛋白质的脱出对橡胶的热稳定性有影响。其最大失重速率温度（T_p）以及终止温度（T_f）基本无变化。

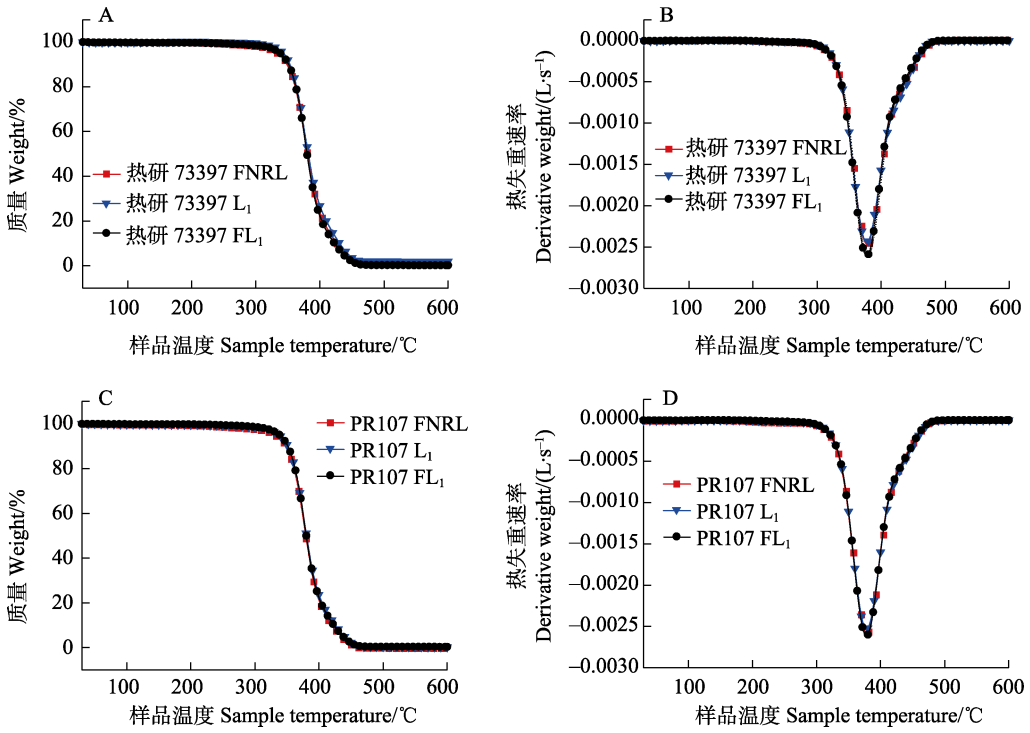

图 9 热研 73397 和 PR107 生胶的 TG 及 DTG 曲线

Fig. 9 TG and DTG curves of raw rubber from Reyan 73397 and PR107

表 6 热研 73397 及 PR107 生胶的热失重数据

Tab. 6 Thermogravimetric data of raw rubber from Reyan 73397 and PR107

项目 Item	品系 Cultivar	T_0/℃	T_P/℃	T_f/℃
FNRL	热研 73397	30.1	376.1	477.3
	PR107	30.3	376.1	477.6
L_1	热研 73397	31.8	376.6	477.1
	PR107	31.1	376.1	477.2
FL_1	热研 73397	30.3	376.8	478.0
	PR107	30.6	376.6	477.6

2.6.3 *硫化胶 DMA* 为了考查离心对硫化天然橡胶动态粘弹性的影响，对样品进行了 DMA 测试，结果如图 10 和表 7 所示。由图 10A 可知，热研 73397 离心后橡胶储存模量降低，而二者混合后使得储存模量大大降低。由图 10B 可知，PR107 离心后储能模量增大，混合样品介于二者之间，热研 73397 原乳以及离心 1 次胶样储能模量远大于 PR107。损耗角正切 tanδ 的峰值可反映材料的内损耗，所对应的温度可比较准确地反映聚合物分子链段或基团开始运动的 T_g。由图 10C、图 10E 可知，2 个品系离心后均使得 tanδ 峰值降低，曲线有右移趋势，表明离心前后橡胶内损耗以及 T_g 存在明显差异。

通常 0 ℃时的 tanδ 对应胶料的抗湿滑性能，其值越大，胶料的抗湿滑性能越好；60 ℃时的 tanδ 对应胶料的滚动阻力，其值越小，胶料的滚动阻力和生热越小[31]。由表 7、图 10D、图 10F 可知，离心可增强胶料抗湿滑性能，品系 PR107 抗湿滑性能优于热研 73397，同时离心也可使橡胶滚动阻力和生热增大。PR107 滚动阻力以及生热小于热研 73397，随温度增加，滚动阻力以及生热减小。

3 讨论

离心处理对橡胶各组分的分离有显著效果。离心处理过程中大小橡胶粒子分离，使得小橡胶粒子被甩出，粒径分布随之改变。大小橡胶粒子展现出不同的分子量分布，大橡胶粒子为双峰分布，小橡胶粒子为单峰分布[19]。橡胶粒子的相对分子质量较大，小橡胶粒子在浓缩胶乳中含量越多，混合胶乳的相对分子质量随之增大；随着小粒子含量的增加，浓缩胶乳样的平均粒径不断减少[32]。本研究采用不同离心次数对 2 个品系新鲜胶乳进行离心处理，研究离心处理对不同品系天然橡胶粒径、分子量及性能的影响。随着离心次数的增加，橡胶粒子的平均粒径增大，分布范围变窄，热研 73397 的粒径普遍大于 PR107，说明橡胶的粒径不仅受离心影响，还与品系有关。此

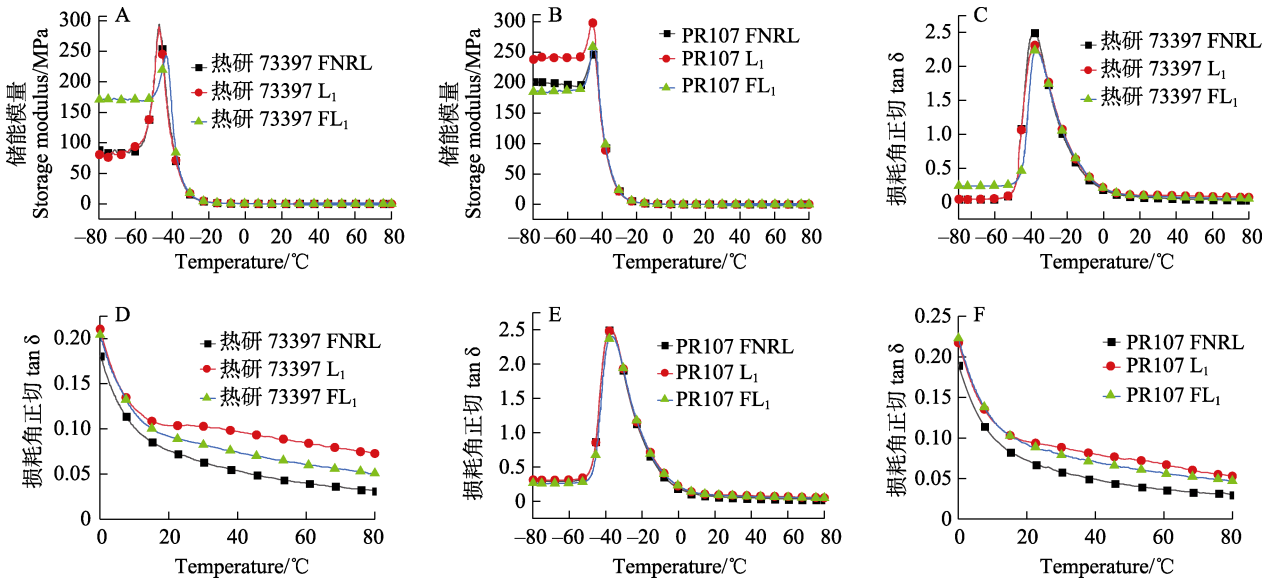

图 10　热研 73397 及 PR107 硫化胶的 DMA 曲线

Fig. 10　DMA curves of vulcanized rubber from Reyan 73397 and PR107

表 7　热研 73397 及 PR107 硫化胶的 tanδ

Tab. 7　Tan δ of vulcanized rubber from Reyan 73397 and PR107

项目 Item	品系 Cultivar	tanδ		
		0 ℃	60 ℃	80 ℃
FNRL	热研 73397	0.180	0.040	0.031
	PR107	0.186	0.036	0.030
L_1	热研 73397	0.207	0.084	0.072
	PR107	0.216	0.067	0.052
FL_1	热研 73397	0.201	0.060	0.050
	PR107	0.220	0.056	0.046

外，离心次数也导致 2 个品系的分子量和分子量分布发生变化，离心处理能降低天然橡胶的 M_n 和 M_w，且 PDI 随离心次数的增加而减小，PR107 的分子量较热研 73397 大，橡胶的分子量大小及分布不仅受离心影响，还与品系有关。

非胶组分对天然橡胶性能有较大影响，橡胶粒子大小与表面吸附的蛋白质以及磷脂有关，对硫化特性、生胶及硫化胶的各项性能上也有较大影响[25]。本研究中离心处理时大量非胶组分被甩出，其中包括一些蛋白质以及无机盐等，使得天然橡胶的灰分含量、凝胶含量、氮含量和门尼黏度随离心次数的增加而降低；蛋白质对橡胶硫化特性有显著的影响，有一定的促硫化作用；2 个品系的硫化特性也因离心次数不同而改变，PR107 中蛋白质含量较高，硫化时间缩短，且离心处理胶乳次数多延长了胶样的硫化时间。

大小粒子之间有协同作用，二者之间占比不同，相应性能也不同。随着小橡胶粒子的甩出，橡胶的缠结网络结构降低，显著降低了橡胶的松弛速率和门尼黏度保持率，尤其是热研 73397，随着离心次数的增加，这些变化更为明显，同时因为缺少小橡胶粒子的缘故，橡胶网状密度降低，拉伸强度等也随之降低。橡胶品系之间也有差异，PR107 较热研 73397 的耐老化性更好，离心处理对 PR107 的撕裂强度的影响不大，而热研 73397 的撕裂强度下降明显。储能模量显示出 2 个品系对离心的不同响应，PR107 储能模量增加，热研 73397 则下降。离心处理不仅影响橡胶的加工特性，还在一定程度上改变了其热稳定性和抗湿滑性能。总体来看，离心处理对不同品系天然橡胶粒径、分子量及性能有较大影响。

参考文献

[1] TRABELSI S, ALBOUY P A, RAULT J. Crystallization and melting processes in vulcanized stretched natural rubber[J]. Macromolecules, 2003, 36(20): 7624-7639.

[2] 吴龙梅. 天然胶乳橡胶粒子结构及分子链网络结构的研究[D]. 海口: 海南大学, 2015.
WU L M. Study on the structure of natural rubber latex particles and molecular chain network structure[D]. Haikou: Hainan University, 2015. (in Chinese)

[3] 何思敏, 张福全, 陈松, 谷丰收, 赵添琪, 廖禄生, 廖小雪. 大小橡胶粒子配比对天然橡胶力学性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(5): 24-31.
HE S M, ZHANG F Q, CHEN S, GU F S, ZHAO T Q,

LIAO L S, LIAO X X. Effect of rubber particle size ratio on mechanical properties of natural rubber[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(5): 24-31. (in Chinese)

[4] 史甲. 天然橡胶的结构变异性来源与力学性能关系研究[D]. 海口: 海南大学, 2021.
SHI J. Study on the relationship between the source of structural variability and mechanical properties of natural rubber[D]. Haikou: Hainan University, 2021. (in Chinese)

[5] 张晓飞, 胡彦师, 黄华孙, 高新生, 李维国. 橡胶树优良亲本 RRIM600 的研究与利用[J]. 热带农业科学, 2014, 34(6): 35-40.
ZHANG X F, HU Y S, HUANG H S, GAO X S, LI W G. Research and utilization of rubber tree excellent parent PR107[J]. Chinese Journal of Tropical Agriculture, 2014, 34(6): 35-40. (in Chinese)

[6] 张晓飞, 胡彦师, 黄华孙, 高新生, 李维国. 橡胶树优良亲本 PR107 的研究与利用[J]. 热带农业科学, 2015, 35(4): 39-44.
ZHANG X F, HU Y S, HUANG H S, GAO X S, LI W G. Research and utilization of rubber tree excellent parent PR107[J]. Chinese Journal of Tropical Agriculture, 2015, 35(4): 39-44. (in Chinese)

[7] 朱文靖. 天然橡胶补强的研究进展[J]. 热带农业工程, 2006(1): 11-15.
ZHU W J. Advances in natural rubber reinforcement[J]. Tropical Agricultural Engineering, 2006(1): 11-15. (in Chinese)

[8] 吴坤鑫, 王震, 姚茂平, 陈雄庭, 陈守才. 橡胶树不同品系橡胶粒子蛋白的比较研究[J]. 安徽农业科学, 2008, 36(36): 15785-15787.
WU K X, WANG Z, YAO M P, CHEN X T, CHEN S C. Comparative study of rubber particle protein in different strains of rubber tree[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2008, 36(36): 15785-15787. (in Chinese)

[9] LIENGPRAYOON S, CHELBI K, DUBASCOUX S, CHAR C, VAYSSE L, DUBREUCQ E, SAINTE BEUVE J, SRIROTH K, BONFILS F. Mesostructure characterization by asymmetrical flow field-flow fractionation of natural rubber samples from different *Hevea brasiliensis* genotypes[J]. Industrial Crops and Products, 2017, 109: 936-943.

[10] LIENGPRAYOON S, CHAIYUT J, SRIROTH K, BONFILS F, SAINTE-BEUVE J, DUBREUCQ E, VAYSSE L. Lipid compositions of latex and sheet rubber from *Hevea brasiliensis* depend on clonal origin[J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2013, 115(9): 1021-1031.

[11] 岩利, 张桂梅, 姜士宽, 徐荣, 付镓榕, 邹建云. 5 个橡胶树品系天然橡胶性能的研究[J]. 橡胶工业, 2021, 68(4): 276-279.
YAN L, ZHANG G M, JIANG S K, XU R, FU J R, ZOU J Y. Study on properties of natural rubber from 5 strains of rubber tree[J]. China Rubber Industry, 2021, 68(4): 276-279. (in Chinese)

[12] WISUNTHORN S, LIENGPRAYOON S, VAYSSE L, BEUVE J S, BONFILS F. SEC-MALS sudy of dynamic structuring of natural rubber: comparative study of two *Hevea brasiliensis* genotypes[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 124(2): 1570-1577.

[13] TANAKA Y, SAKDAPIPANICH J T, TARACHIWIN L. Relationship between particle size and molecular weight of rubber from *Hevea brasiliensis*[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2005, 78(4): 694-704.

[14] 吕明哲, 黄茂芳, 方蕾, 王开典, 杨春亮. 不同新品系天然生胶加工性能分析[J]. 广东农业科学, 2013, 40(15): 113-116.
LYU M Z, HUANG M F, FANG L, WANG K D, YANG C L. Analysis of processing properties of different new strains of natural raw rubber[J]. Guangdong Agricultural Sciences, 2013, 40(15): 113-116. (in Chinese)

[15] 吴翠, 廖小雪, 廖双泉, 谭海生, 刘日, 廖新荣. 不同品系橡胶树的组分及生胶性能研究[J]. 中国农学通报, 2011, 27(16): 7-10.
WU C, LIAO X X, LIAO S Q, TAN H S, LIU R, LIAO X R. Study on the components and raw rubber properties of different strains of rubber trees[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2011, 27(16): 7-10. (in Chinese)

[16] 陈琅. 品系和时间对天然橡胶臭氧老化性能影响[D]. 海口: 海南大学, 2016.
CHEN L. Effect of strain and time on ozone aging properties of natural rubber[D]. Haikou: Hainan University, 2016. (in Chinese)

[17] 何映平. 天然橡胶加工学[M]. 海口: 海南出版社, 2007: 10-15.
HE Y P. Processing of natural rubber[M]. Haikou: Hainan Press, 2007: 10-15. (in Chinese)

[18] YAMASHITA S, MIZUNO M, HAYASHI H, YAMAGUCHI H, MIYAGI-INOUE Y, FUSHIHARA K, KOYAMA T, NAKAYAMA T, TAKAHASHI S. Purification and characterization of small and large rubber particles from *Hevea brasiliensis*[J]. Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry, 2018, 82(6): 1011-1020.

[19] KAWAHARA S, NAWAMAWAT K, SAKDAPIPANICH J T. Characterization of the large and small rubber particles in fresh *Hevea* latex[J]. Rubber Chemistry & Technology, 2002, 75(2): 179-185.

[20] HE S M, ZHANG F Q, GU F S, ZHAO T Q, ZHAO Y F, LIAO L S, LIAO X X. Influence of clones on relationship

between natural rubber and size of rubber particles in latex[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2022, 23(16): 8880.

[21] HE S M, ZHANG F Q, LIU S, CUI H P, CHEN S, PENG W F, CHEN G J, LIAO X X, LIAO L S. Influence of sizes of rubber particles in latex on mechanical properties of natural rubber filled with carbon black[J]. Polymer, 2022, 261(18): 125393.

[22] QU W, ZHU Y, HUANG G, HUANG C, LUO M C, ZHENG J. Study of molecular weight and chain branching architectures of natural rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133(40): 43975.

[23] HUANG C, ZHANG J Q, CAI X F, HUANG G S, WU J R. The effects of proteins and phospholipids on the network structure of natural rubber: a rheological study in bulk and in solution[J]. Journal of Polymer Research, 2020, 27(6): 1-11.

[24] SRIRING M, NIMPAIBOON A, KUMARN S, SIRISINHA C, SAKDAPIPANICH J, TOKI S. Viscoelastic and mechanical properties of large- and small-particle natural rubber before and after vulcanization[J]. Polymer Testing, 2018, 70: 127-134.

[25] SRIRING M, NIMPAIBOON A, DECHNARONG N, KUMARN S, HIGAKI Y, KOJIO K, TAKAHARA A, HO C C, SAKDAPIPANICH J. Pre-vulcanization of large and small natural rubber latex particles: film-forming behavior and mechanical properties[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2019, 304(9): 1900283.

[26] SRIRING M, NIMPAIBOON A, KUMARN S, HIGAKI K, HIGAKI Y, KOJIO K, TAKAHARA A, HO C C, SAKDAPIPANICH J. Film formation process of natural rubber latex particles: roles of the particle size and distribution of non-rubber species on film microstructure[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 592: 124571.

[27] SRIRING M, NIMPAIBOON A, KUMARN S, TAKAHARA A, SAKDAPIPANICH J. Enhancing viscoelastic and mechanical performances of natural rubber through variation of large and small rubber particle combinations[J]. Polymer Testing, 2020, 81: 106225.

[28] LI S Q, TANG M Z, HUANG C, ZHANG R, WU J R, LING F W, XU Y X, HUANG G S. Branching function of terminal phosphate groups of polyisoprene chain[J]. Polymer, 2019, 174: 18-24.

[29] WADEESIRISAK K, CASTANO S, BERTHELOT K, VAYSSE L, BONFILS F, PERUCH F, RATTANAPORN K, LIENGPRAYOON S, LECOMTE S, BOTTIER C. Rubber particle proteins REF1 and SRPP1 interact differently with native lipids extracted from *Hevea brasiliensis* latex[J]. Biochimica et Biophysica Acta, 2017, 1859(2): 201-210.

[30] 何思敏. 天然胶乳中橡胶粒子的大小和大小橡胶粒子组合的橡胶性能研究[D]. 海口: 海南大学, 2022.
HE S M. Study on the size of rubber particles in natural rubber latex and the rubber properties of rubber particle combination[D]. Haikou: Hainan University, 2022. (in Chinese)

[31] 盛柏松. 橡胶动态力学性能分析的影响因素[J]. 橡胶科技, 2017, 15(6): 22-26.
SHENG B S. Factors affecting the analysis of dynamic mechanical properties of rubber[J]. Rubber Science and Technology, 2017, 15(6): 22-26. (in Chinese)

[32] 赵添琪, 张福全, 彭文凤, 郑加刚, 赵艳芳, 廖小雪, 廖禄生. 小橡胶粒子对浓缩天然胶乳胶体性能的影响[J]. 弹性体, 2024, 34(2): 21-25.
ZHAO T Q, ZHANG F Q, PENG W F, ZHENG J G, ZHAO Y F, LIAO X X, LIAO L S. Effect of small rubber particles on the properties of concentrated natural rubber latex[J]. China Elastomerics, 2024, 34(2): 21-25. (in Chinese)