

基于球面对称设计天然胶乳胶膜配方优化与分析

李玉兰, 马尚圻, 何映平*

海南大学材料科学与工程学院, 海南海口 570228

摘要: 天然胶乳是医用手套、避孕套、轮胎等产品的核心原料, 对其进行配方优化可降低生产成本、提升产品性能, 直接助力制造业竞争力提升。本研究采用球面对称设计方法, 选用硫磺、氧化锌、促进剂 UH-301 和防老剂 WSL 进行胶料配方设计, 并以断裂伸长率、撕裂强度和拉伸强度为综合考察指标进行假设模型、回归分析、规划求解, 从而得到最优配方, 检测优化配方与胶乳硫化基础配方的硫化特性和力学性能。结果表明: 通过回归分析得到优化配方, 即硫磺为 1.50 phr (每百克胶乳添加克数), 氧化锌为 0.25 phr, 促进剂 UH-301 为 0.40 phr, 防老剂 WSL 为 1.36 phr, 综合强度估计值为 1.2891, 验证试验表明通过球面对称设计构建的数学模型可信。将优化配方与胶乳硫化的基础配方进行比较, 前者的硫化速率和力学性能远远优于后者, 优化配方硫化胶膜的拉伸强度可达 32.2 MPa, 增幅达 212.4%; 撕裂强度可达 60 kN/m, 增幅达 180.1%, 进一步表明所得胶料优化配方具有应用价值, 为天然胶乳胶膜高性能化奠定基础。

关键词: 球面对称设计; 天然胶乳; 力学性能; 回归分析; 配方优化

中图分类号: TQ331.2

文献标志码: A

Optimization and Analysis of Natural Rubber Latex Film Formulation Based on Spherical Symmetric Design

LI Yulan, MA Shangqi, HE Yingping*

College of Materials Science and Engineering, Hainan University, Haikou, Hainan 570228, China

Abstract: Natural rubber latex serves as the primary raw material for various products, including medical gloves, condoms and tires. Enhancing its formulation can effectively reduce production costs, improve product performance, and enhance the competitiveness of manufacturing industry. In this study, a spherical symmetric design method was employed to optimize the rubber compound formulation. Sulfur, zinc oxide, accelerator UH-301 and antioxidant WSL were selected as key components for the formulation. The investigation focused on three comprehensive indicators: elongation at break, tear strength and tensile strength. The indicators were analyzed through hypothesis modeling, regression analysis and programming solutions to determine the optimal formulation. The vulcanization characteristics and mechanical properties of both the optimized formula and the basic formula for latex vulcanization were tested. The results indicated that the optimized formula (sulfur: 1.50 phr, zinc oxide: 0.25 phr, accelerator UH-301: 0.40 phr, antioxidant WSL: 1.36 phr) was obtained via regression analysis, with an estimated comprehensive strength of 1.2891. Verification tests confirmed the feasibility of the mathematical model constructed using the spherical symmetrical design method. Comparing the optimized formula with the basic latex vulcanization formula revealed that the former significantly outperformed the latter in vulcanization rate and physical-mechanical properties. Specifically, the tensile strength of the vulcanized rubber film with the optimized formula reached 32.2 MPa, an increase of 212.4%, while the tear strength reached 60 kN/m, an increase of 180.1%. The findings further demonstrate the practical application value of the optimized rubber compound formulation and would provide a solid foundation for enhancing the performance of natural latex rubber films.

Keywords: spherical symmetric design; natural rubber latex; mechanical properties; regression analysis; formulation optimization

DOI: 10.3969/j.issn.1000-2561.2025.11.018

收稿日期 2025-05-26; 接受日期 2025-07-14

基金项目 海南省自然科学基金高层次人才项目 (No. 521RC1037); 国家自然科学基金项目 (No. 52363007); 大学生创新训练计划项目 (No. 202410589014)。

作者简介 李玉兰 (2000—), 女, 硕士研究生, 研究方向: 天然胶乳加工、改性及应用。*通信作者 (Corresponding author): 何映平 (HE Yingping), E-mail: 990344@hainanu.edu.cn。

天然胶乳（NRL）具有优异的成膜性和易硫化性等综合性能，在日常生活及工业生产中发挥着至关重要的作用^[1-2]。已广泛应用于浸渍产品的制造，例如气球、手套、避孕套和导尿管^[3-5]。NRL 手套和避孕套是其最常见的 2 种产品。在 2019 年新冠病毒大流行期间，橡胶手套的需求显著增加，至 2021 年全球每月销量达 650 万双^[6]。毫无疑问，这种激增极大地促进了 NRL 产品的生产。然而，随着人们对高性能材料的需求不断增加，NRL 产品因其抗拉强度低、抗撕裂性差、易老化等问题，其应用范围受到一定程度的限制^[7]。

NRL 产品是一种多组分复合材料，包含多种固体和液体添加剂，如交联剂、促进剂、活化剂、填料、抗降解剂、稳定剂以及表面活性剂^[8-9]。为了提高 NRL 产品的力学性能，必须形成交联结构，而交联结构的形成受到硫化配方的影响^[10-11]。另外，在天然胶乳产品中产生的喷霜现象与配合剂的用量以及加工工艺有很大关系，并且这一现象也受天然乳胶中各种添加剂比例变化的影响。当前，NRL 研究主要集中在先进改性技术^[12-13]和生产工艺优化^[14-15]方面。尽管这些措施能够显著提高天然胶乳的性能，但同时也可能导致成本增加和环境污染。在此之前，通过合理设计配方以优化材料性能，可以减少后续改性与优化所需的人力物力。因此，合理安排胶乳中配合剂的配比，以实现效果最大化并达到最优配方设计，对于提升胶膜性能具有极其重要的意义。

球面对称设计^[16]是在球面设计的基础上，试验次数与正交相当，但试验精度高，并且由此得到的关系式可以确定任何范围内的试验点的预测值，对于需要控制指标和多指标的试验，效果尤为显著^[17]，因此该方法已广泛用于药物制剂配方优化^[18]、发酵条件优化^[19]、药物提取工艺优化^[20]

等领域。例如，倪孟祥等^[21]采用球面对称设计优化两相体系生物转化合成 5-氟尿苷，确定其最佳条件，使 5-氟尿苷的转化率达 75.7%，产量较单水相时提高近 5 倍。这些特点使球面对称设计适用于配方设计。然而，在天然胶乳配方设计中，各种配合剂的用量需要控制，以此发挥各自最大的作用，却鲜有球面对称设计与其相关配方设计的研究。本研究主要采用球面对称设计方法，根据其原理设计试验水平，进行 25 个配方试验，随后以断裂伸长率、撕裂强度和拉伸强度为综合考察指标进行假设模型、回归分析、规划求解，从而得到最优配方，并研究最优配方的天然胶乳膜的机械性能和硫化特性，与胶乳硫化的基础配方进行比较。

1 材料与方法

1.1 材料

浓缩天然胶乳的质量分数为 61.5%，由海南象元实业有限公司提供；氢氧化钾为分析纯，广州化学试剂厂；亚甲基二萘磺酸钠（分散剂 NF），上海玻尔化学试剂有限公司；硫磺为工业级，上海朗丽化学有限公司；氧化锌为工业级，上海笛柏生物科技有限公司；促进剂 UH-301 为分析纯，河南鹤壁元昊新材料集团股份有限公司；防老剂 WSL 为工业级，上海玻尔化学试剂有限公司；纯水，实验室自制。

1.2 方法

1.2.1 试验设计 在本研究中着重考察硫磺、氧化锌、促进剂 UH-301 和防老剂 WSL 用量 4 个因子，每个因子取 5 个水平，采用球面对称设计法（SSD）对天然胶乳配方进行优化，其因素与水平如表 1 所示。具体试验方案见表 2。

为便于对照，设置基础配方（干基）：NRL

表 1 自变量的试验范围和水平
Tab. 1 Experimental scope and level of independent variables

样本 Sample	因素 Factor	编码形式的因子水平 Factor level of encoding form/phr				
		-2	-1	0	1	2
A	硫磺	0.500	0.750	1.000	1.250	1.500
B	氧化锌	0.250	0.375	0.500	0.625	0.750
C	促进剂 UH-301	0.400	0.500	0.600	0.700	0.800
D	防老剂 WSL	0.800	0.975	1.150	1.325	1.500

表 2 试验方案
Tab. 2 Experimental scheme

编号 No.	硫磺 (A) Sulfu/phr	氧化锌 (B) ZnO/phr	促进剂 UH-301 (C) Accelerator UH-301/phr	防老剂 WSL (D) Antioxidant WSL/phr
1	0.75 (-1)	0.375 (-1)	0.50 (-1)	0.975 (-1)
2	0.75 (-1)	0.375 (-1)	0.50 (-1)	1.325 (1)
3	0.75 (-1)	0.375 (-1)	0.70 (1)	0.975 (-1)
4	0.75 (-1)	0.375 (-1)	0.70 (1)	1.325 (1)
5	0.75 (-1)	0.625 (1)	0.50 (-1)	0.975 (-1)
6	0.75 (-1)	0.625 (1)	0.50 (-1)	1.325 (1)
7	0.75 (-1)	0.625 (1)	0.70 (1)	0.975 (-1)
8	0.75 (-1)	0.625 (1)	0.50 (-1)	1.325 (1)
9	0.75 (-1)	0.375 (-1)	0.50 (-1)	0.975 (-1)
10	1.25 (1)	0.375 (-1)	0.70 (1)	1.325 (1)
11	1.25 (1)	0.375 (-1)	0.70 (1)	0.975 (-1)
12	1.25 (1)	0.375 (-1)	0.50 (-1)	1.325 (1)
13	1.25 (1)	0.625 (1)	0.50 (-1)	0.975 (-1)
14	1.25 (1)	0.625 (1)	0.50 (-1)	1.325 (1)
15	1.25 (1)	0.625 (1)	0.70 (1)	0.975 (-1)
16	1.25 (1)	0.625 (1)	0.70 (1)	1.325 (1)
17	0.50 (-2)	0.500 (0)	0.60 (0)	1.150 (0)
18	1.50 (2)	0.500 (0)	0.60 (0)	1.150 (0)
19	1.00 (0)	0.250 (-2)	0.60 (0)	1.150 (0)
20	1.00 (0)	0.750 (2)	0.60 (0)	1.150 (0)
21	1.00 (0)	0.500 (0)	0.40 (-2)	1.150 (0)
22	1.00 (0)	0.500 (0)	0.80 (2)	1.150 (0)
23	1.00 (0)	0.500 (0)	0.60 (0)	0.800 (-2)
24	1.00 (0)	0.500 (0)	0.60 (0)	1.500 (2)
25	1.00 (0)	0.500 (0)	0.60 (0)	1.150 (0)

为 100 phr; KOH 为 0.1 phr; 平平加 O 为 0.1 phr; S 为 1.0 phr; ZnO 为 0.4 phr; 促进剂 UH-301 为 0.5 phr。

1.2.2 配合剂分散体的制备 称取 200 g 硫磺置于分散机容器内,然后加入 6 g 扩散剂 NF 和 300 g 水进行搅拌,待搅拌均匀后缓慢加入氧化锆,随后调整转速至 2500 r/min,研磨 6 h,初步得到预分散悬浊液。最后将悬浊液置于超声波细胞粉碎机中进行超声处理,超声功率调到 100%,超声 3 s 停 2 s,超声 30 min 停止,即可得到细化的硫磺分散体。后续氧化锌、促进剂 UH-301 和防老剂 WSL 的研磨步骤与硫磺的研磨步骤一致。

1.2.3 天然胶乳硫化胶膜的制备 根据球面对称设计原理,按表 2 将硫磺、氧化锌、促进剂 UH-301 和防老剂 WSL 分别加入天然胶乳 (100 phr) 中,

在搅拌时加入 0.1 phr KOH 溶液和适量纯水,得到 25 个配方的配合胶乳。混合均匀后将配合胶乳转移至水浴锅中,从室温开始加热,当温度为 60 ℃并保持不变时,开始计时至 1 h 结束,及时取出并在室温条件下静置 12 h,备用。将预硫化胶乳均匀倒置在水平玻璃板上进行自然干燥,随后置于 80 ℃的烘箱中硫化 2 h,便可得到硫化胶膜。基础配方硫化胶膜制备流程与上述 25 个配方的胶膜制备相同。

1.2.4 测试及分析方法 (1)配合剂分散体粒径的测定。采用北京海鑫瑞科技有限公司 HL2020-C 激光粒度分析仪,在遮光度 (光学浓度) 为 15% 左右,湿法测试标准下,测定胶乳和各分散体的粒径大小与分布,粒径基准选择面积,控制其浓度在测试范围内。

(2)天然胶乳硫化胶膜力学性能的测定。参照 GB/T 528—2009 和 GB/T 529—2009 的方法测定天然胶乳硫化胶膜的拉伸强度、断裂伸长率和撕裂强度。将硫化胶膜用特定的裁刀裁成哑铃状和直角形,使用高铁科技股份有限公司 AI-7000-SU2 型拉力机以 500 mm/min 的速度进行力学性能测试。

(3)天然胶乳预硫化胶乳胶膜硫化特性的测定。参照 GB/T 16584—1996 的方法,采用 MDR-2000E 型无转子硫化仪测定配合胶乳胶膜的硫化特性,将试验温度设定在 100 ℃,试验时间为 30 min。

(4)天然胶乳硫化胶膜交联密度的测定。根据经典的 Flory-Rehner 方程,采用平衡溶胀法确定硫化胶膜的交联密度。

(5)天然胶乳硫化胶膜拉伸断面形貌的测定。采用场发射扫描电镜 (SEM) 测定硫化胶膜拉伸断面的形貌。将拉伸断截面涂覆上 20 nm 的金层,工作电压为 20 kV。

(6)综合强度的计算。采用指标隶属度加权评分法,计算胶膜力学性能的综合强度。隶属度按照公式 (1) 计算,综合强度按照拟定权重 (拉伸强度为 0.5、撕裂强度为 0.4 和断裂伸长率为 0.1) 进行计算 (公式 2)。

$$M = \frac{X - X_{\min}}{X_{\max} - X_{\min}} \tag{1}$$

$$Y = 0.1M_1 + 0.4M_2 + 0.5M_3 \tag{2}$$

式中, M 是指标隶属度, X 是指标值, $X_{\min}$ 是指标最小值, $X_{\max}$ 是指标最大值, Y 是综合强度,

M_1 、 M_2 、 M_3 分别是断裂伸长率、撕裂强度和拉伸强度的隶属度。

1.3 数据处理

采用 Excel 2010 软件进行试验数据的整理、统计和分析，采用 Origin Pro 2024 软件制图。

2 结果与分析

2.1 配合剂分散体粒径测试结果

根据前期对细化工艺的探索，确定了硫磺、氧化锌等助剂合适的研磨工艺。按照相同步骤对试验所需助剂进行研磨和超声处理，最终得到分散体。利用粒度分析仪进行分散体粒径的检测，结果如表 3。从表 3 可以看出，当累积体积达到 90%时，硫磺、氧化锌等配合剂分散体的粒径与天然胶乳粒子粒径接近，证明各配合剂可以与天然胶乳互相融合，并进行反应。配合剂通过细化之后达到更小的粒径，为后续在天然胶乳中的相互反应奠定基础。

表 3 各种配合剂分散体粒径
Tab. 3 Particle sizes of various compounding agent dispersions

样品 Sample	$D_{10}/\mu\text{m}$	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$
硫磺	0.32	0.88	2.05
氧化锌	0.36	0.97	2.37
促进剂 UH-301	0.42	1.03	2.55
防老剂 WSL	0.68	1.53	3.48
浓缩天然胶乳 (CK)	0.38	0.80	2.02

2.2 球面对称设计试验分析

为了使天然胶乳胶膜性能达到最佳，需调节硫磺、氧化锌、促进剂 UH-301 和防老剂 WSL 四种重要助剂的用量，通过球面对称设计试验配方，并进行假设模型、回归分析和规划求解得到最优配比。

2.2.1 25 个配方力学性能测定结果 根据球面对称设计四因素五水平，测定 25 个配方硫化胶膜的力学性能，其断裂伸长率、撕裂强度和拉伸强度见表 4。从表 4 可以看出，配方 21 胶膜的断裂伸长率最大，配方 12 和 16 胶膜的撕裂强度最大，而配方 18 胶膜的拉伸强度最大，结果表明，不同用量配合剂之间的作用有差异，使胶膜性能也存在差异。

为综合考虑，将断裂伸长率、撕裂强度和拉

表 4 天然胶乳硫化胶膜力学性能
Tab. 4 Mechanical properties of natural latex vulcanized film

编号 No.	300% 定伸应力 Stress at 300% elonga- tion/MPa	500%定伸 应力 Stress at 500% elonga- tion/MPa	断裂 伸长率 Elongation at break/%	撕裂强度 Tear strength /($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	拉伸强度 Tensile strength /MPa
1	0.7	1.0	1044	26	22.4
2	0.8	1.0	1045	53	19.2
3	0.8	1.0	1129	41	22.6
4	0.8	1.0	1089	24	20.0
5	0.8	1.0	1026	28	19.2
6	0.7	0.9	1178	40	22.0
7	0.8	1.0	1052	48	24.5
8	0.8	1.1	1106	31	27.9
9	0.8	1.1	1099	27	25.0
10	0.8	1.1	971	30	17.1
11	0.8	1.1	1160	25	22.3
12	0.8	1.1	1082	55	25.1
13	0.8	1.0	1062	38	22.4
14	0.8	1.1	987	49	19.1
15	0.8	1.1	1075	29	23.8
16	0.8	1.1	1072	55	27.7
17	0.6	0.8	1087	19	15.3
18	0.9	1.3	1101	52	30.4
19	0.8	1.1	1069	27	20.4
20	0.8	1.1	1022	32	25.1
21	0.8	1.0	1209	27	25.0
22	0.8	1.0	1141	54	24.3
23	0.9	1.1	979	30	20.4
24	0.8	1.1	1029	27	21.0
25	0.8	1.0	1082	27	25.4

伸强度引入隶属度 (M) 的概念，消除指标的单位，综合强度 (Y) 按公式 (1) 和公式 (2) 进行计算，结果如表 5 所示。从表 5 可以看出，配方 18 胶膜的综合强度最大，这表明配方 18 中各配合剂充分作用，使得胶膜性能最佳。

2.2.2 回归分析 为进一步考察综合强度与各指标之间的关系，利用 Excel 软件自带的数据分析工具进行回归分析。

首先，假设回归模型为四元三次一阶方程：
$$y=a+b_1x_1+b_2x_2+b_3x_3+b_4x_4+b_{11}x_1^2+b_{22}x_2^2+b_{33}x_3^2+b_{44}x_4^2+b_{111}x_1^3+b_{222}x_2^3+b_{333}x_3^3+b_{444}x_4^3+b_{12}x_1x_2+b_{13}x_1x_3+b_{14}x_1x_4+b_{23}x_2x_3+b_{24}x_2x_4+b_{34}x_3x_4+b_{123}x_1x_2x_3+b_{124}x_1x_2x_4+b_{134}x_1x_3x_4+b_{234}x_2x_3x_4。$$

表 5 综合强度计算结果
Tab. 5 Comprehensive strength calculation results

编号 No.	隶属度 Membership degree			综合强度 Comprehen- sive strength
	断裂伸长率 Elongation at break	撕裂强度 Tear strength	拉伸强度 Tensile strength	
1	0.3062	0.1850	0.4709	0.3401
2	0.3083	0.9361	0.2601	0.5353
3	0.6641	0.5994	0.4884	0.5504
4	0.4974	0.1260	0.3170	0.2586
5	0.2287	0.2358	0.2581	0.2462
6	0.8714	0.5834	0.4461	0.5435
7	0.3380	0.8122	0.6092	0.6633
8	0.5665	0.3178	0.8398	0.6037
9	0.5378	0.2302	0.6430	0.4673
10	0.0000	0.2919	0.1228	0.1781
11	0.7933	0.1637	0.4659	0.3778
12	0.4643	0.9947	0.6532	0.7709
13	0.3827	0.5376	0.4705	0.4886
14	0.0643	0.8396	0.2528	0.4687
15	0.4362	0.2648	0.5659	0.4325
16	0.4221	1.0000	0.8220	0.8532
17	0.4864	0.0000	0.0000	0.0486
18	0.5471	0.9006	1.0000	0.9149
19	0.4095	0.2272	0.3415	0.3026
20	0.2126	0.3602	0.6545	0.4926
21	1.0000	0.2190	0.6426	0.5089
22	0.7151	0.9582	0.5966	0.7531
23	0.0314	0.2959	0.3422	0.2926
24	0.2413	0.2164	0.3789	0.3001
25	0.4677	0.2270	0.6717	0.4735

其次，利用 Excel 工具库进行“逐步回归择优分析”，结果如表 6~表 7 所示。通过回归分析可以得出 R^2 为 0.6877，调整后的 R^2 为 0.5316，2 个值均在 0.5~1.0 之间，证明回归模型拟合程度较高。在表 6 可以得到 P 值为 0.0057，显著小于 0.05 水平，说明各指标对综合强度具有统计意义的显著影响。同样，在表 7 中可以看出所有 P 值均小于 0.05，证明此回归模型可用。

将求得的系数代入四元三次一阶方程中，得到回归方程为： $y=-4.1523+13.0751x_1-4.1798x_2-13.2265x_1^2+3.6148x_4^2+4.3829x_1^3-1.5429x_4^3+7.6992x_2x_3-3.1866x_3x_4$ 。其中， $F=4.4046$ ， $R^2=0.6877$ ， $P<0.05$ 。可以看出硫磺、氧化锌、促进剂 UH-301 和防老剂 WSL 添加量对天然胶乳胶膜性能均有

表 6 方差分析
Tab. 6 Analysis of variance result

项目 Item	df	SS	MS	F	P
回归分析	8	0.7300	0.0912	4.4046	0.0057
残差	16	0.3314	0.0207		
总计	24	1.0614			

重要影响。
最后，利用 Excel 工具库进行“规划求解”，以综合强度（ Y ）作为衡量指标，对上述回归方程在 $-2<X_i<2$ 范围内进行偏回归求解最大值，得到最优解： $A=1.5\text{ phr}$ ， $B=0.25\text{ phr}$ ， $C=0.4\text{ phr}$ ， $D=1.36\text{ phr}$ ；理论综合强度（ Y ）为 1.2891。

2.2.3 验证优化配方 以最优解进行验证试验，进行 3 次试验，得到胶膜的断裂伸长率为 1210%，撕裂强度为 60 kN/m，拉伸强度为 32.2 MPa，转换成 Y 值为 1.1139。与理论预测值相近。综上所述，通过球面对称设计构建的数学模型可信，且得到的最优配方也具有可行性。

2.3 优化配方与基础配方的对比分析

2.3.1 硫化特性对比 不同胶乳配方胶膜的硫化特性对比情况见图 1。由图 1A 可知，优化配方的转矩明显高于基础配方的转矩。焦烧时间（ t_{10} ）与橡胶烧焦时间之间存在一定相关性；焦烧时间越长，橡胶的加工安全性相对更高。 t_{90} 为正硫化时间，即在硫化过程中，橡胶达到最佳性能所需的时间。由图 1B 可知，基础配方与优化配方的 t_{10} 几乎相同，这表明二者的加工性基本一致。而基础配方的 t_{90} 明显大于优化配方，这表明优化配方的硫化速率高于基础配方，其原因可能与优化配方中硫磺的用量有关，并且跟其他配合剂的相互作用促进了硫化。最小扭矩（ M_L ）、最大扭矩（ M_H ）和转矩差（ M_H-M_L ）的变化情况见图 1C。可以看出，优化配方与基础配方相比，二者的 M_L 相差不大，但是前者的 M_H 明显大于后者，因此前者的转矩差大于后者。转矩差与硫化橡胶的交联密度存在一定相关性，其值越大，表明交联密度越高。可以得出，优化配方的交联密度大于基础配方，表明优化配方中的配合剂作用更加明显，提高了硫化胶膜的交联网络。

2.3.2 物理机械性能对比 浓缩天然胶乳硫化胶膜物理机械性能是衡量胶乳制品尤其是浸渍制品产品性能的重要指标^[22]。通过测定优化配方和基础配方硫化胶膜的物理机械性能可知，优化配方硫化胶膜的拉伸强度为 32.2 MPa，基础配方的拉

表 7 变量项相关参数
Tab. 7 Parameters related to variable terms

项目 Item	系数 Coefficient	标准误差 Standard error	<i>t</i>	<i>P</i>	95%置信区间 95% confidence interval
Interce-pt	-4.1523	1.3974	-2.9714	0.0090	-7.1146~-1.1899
x_1	13.0751	3.9523	3.3082	0.0044	4.6966~21.4536
x_2	-4.1798	1.4933	-2.7990	0.0127	-7.3456~-1.0141
x_1^2	-13.2265	4.0285	-3.2833	0.0047	-21.7665~-4.6866
x_4^2	3.6148	1.1619	3.1112	0.0067	1.1518~6.0779
x_1^3	4.3829	1.3333	3.2873	0.0046	1.5564~7.2093
x_4^3	-1.5429	0.5957	-2.5899	0.0197	-2.8058~-0.2800
x_2x_3	7.6992	2.4742	3.1117	0.0067	2.4541~12.9444
x_3x_4	-3.1866	1.0854	-2.9360	0.0097	-5.4875~-0.8858

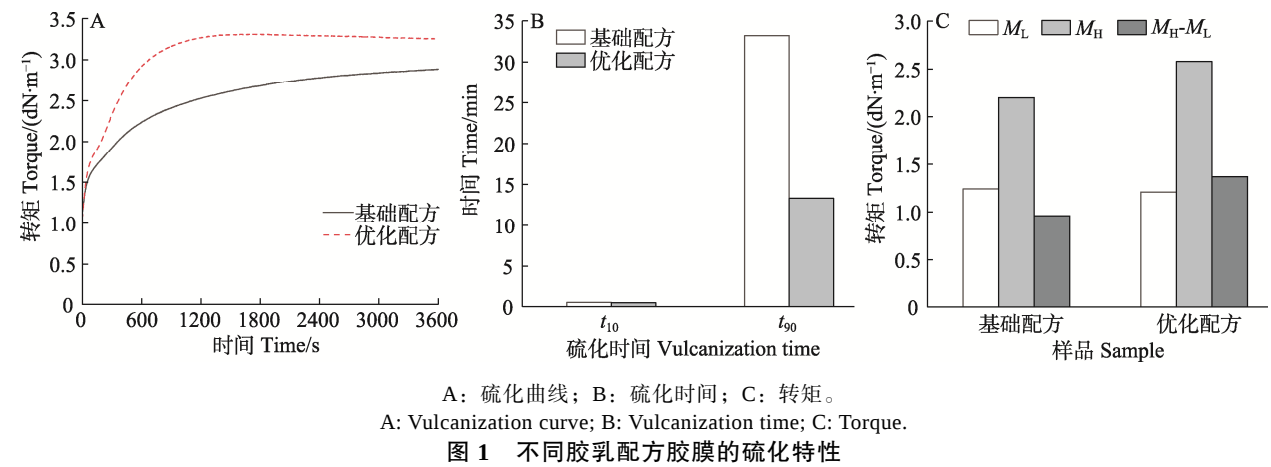


Fig. 1 Vulcanization characteristics of rubber films with different latex formulas

伸强度为 10.3 MPa (图 2A)。优化配方的断裂伸长率为 1210%，基础配方的断裂伸长率为 929% (图 2B)。优化配方和基础配方的撕裂强度分别为 60、21 kN/m (图 2C)。硫化胶膜的物理机械性能与硫磺用量有关，还与其他配合剂用量有关。配合剂加入浓缩胶乳后，在橡胶烃粒子内起硫化交联反应，从而改变橡胶物理机械性能和使用特性。适量的配合剂能与橡胶烃粒子更好地发生硫化交联反应。如图 2D 所示，基础配方硫化胶膜的交联密度低于优化配方硫化胶膜。与上述分析结果一致。

2.3.3 结构对比 通过扫描电子显微镜 (SEM) 观察不同配方硫化胶膜的拉伸断面形貌 (图 3)。基础配方硫化胶膜的拉伸断面形貌相对平坦，仅有少量凸起。相反，优化配方硫化胶膜的断裂形貌则显得更加粗糙，这表明在破坏过程中消耗了更多的应变能。

3 讨论

本研究以天然胶乳为研究对象，采用球面对

称设计方法，根据其试验原理设定 5 个水平，以硫磺、氧化锌、促进剂 UH-301 和防老剂 WSL 为 4 个因素，设计 25 个试验配方，测定其物理机械性能，通过对其进行数学模型构建、回归分析、规划求解得到最优配方，并验证优化配方的可行性。此外，将优化配方与胶乳硫化的基础配方进行比较，测定其硫化特性、物理机械性能和形貌结构。结果发现，在配方设计之后通过数学统计分析可以得到天然胶乳优化配方：硫磺为 1.50 phr，氧化锌为 0.25 phr，促进剂 UH-301 为 0.40 phr，防老剂 WSL 为 1.36 phr，综合强度估计值为 1.2891，验证试验表明，通过球面对称设计构建的数学模型可信。在 25 个配方中，配方 18 硫化胶膜的综合强度最大，这可能是因为硫磺用量增加，促进交联网络的形成。优化配方中的硫磺用量与配方 18 相同，其综合强度却高于配方 18，可能是经过配方优化之后得到硫磺与促进剂、活性剂和防老剂的最佳配比，使协同效应发挥最大作用，从而加速硫化并优化交联结构，力学性能

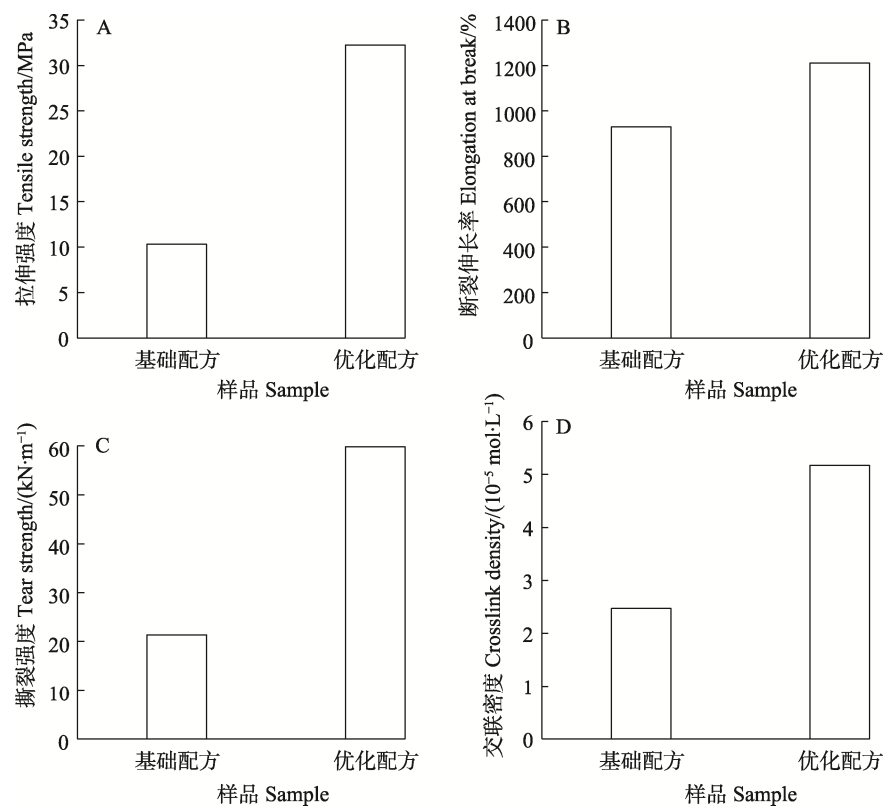
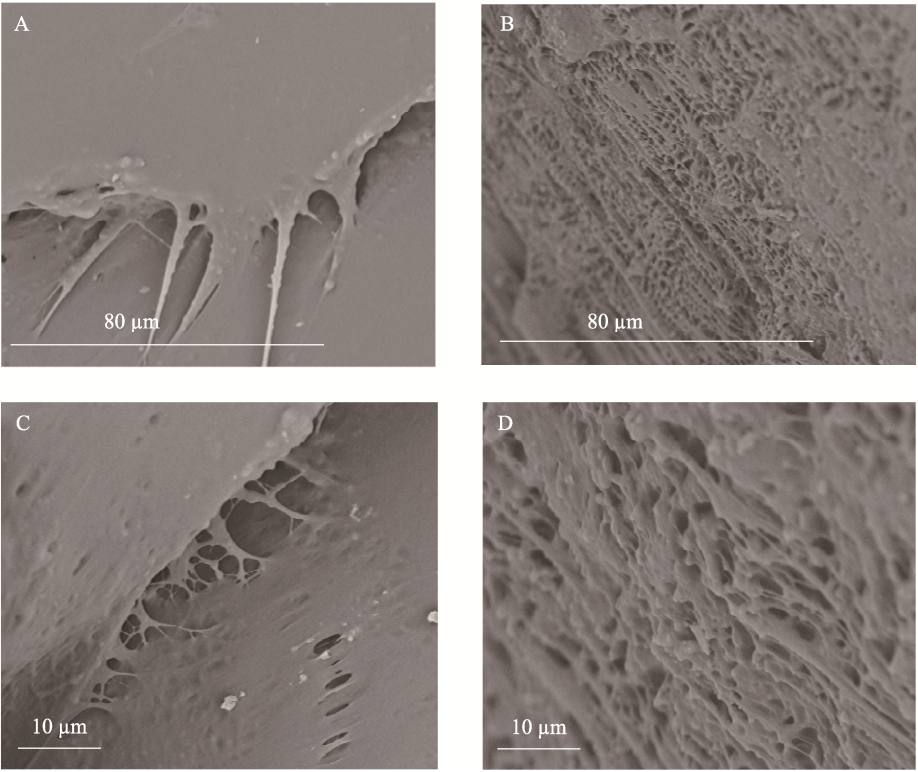


图 2 不同胶乳配方胶膜的物理性能
Fig. 2 Physical properties of rubber films with different latex formulas



A、C：基础配方；B、D：优化配方。
A, C: Basic formulation; B, D: Optimized formulation.
图 3 不同胶乳配方胶膜拉伸界面的 SEM 观察
Fig. 3 SEM images of the tensile interfaces of different latex formulations

得到提升。与对照配方（基础配方）相比，优化配方硫化胶膜的硫化速率较快， t_{90} 明显小于基础配方，而 M_H 明显大于基础配方，因此转矩差明显大于基础配方。优化配方硫化胶膜的拉伸强度、断裂伸长率和撕裂强度分别为 32.2 MPa、1210% 和 60 kN/m，力学性能和交联密度明显优于基础配方。通过 SEM 观察得出，优化配方硫化胶膜的拉伸断面较粗糙，而基础配方的断面相对光滑，这与橡胶分子链的交联作用相关，说明分子链在拉伸过程中的运动受到限制，使得在拉伸优化配方硫化胶膜时消耗了更多的应变能。

此前，方豪斌等^[23]利用正交设计开展了白炭黑补强天然胶乳胶膜性能的提升研究，揭示不同考察指标（拉伸强度和撕裂强度）对胶乳配方优化的影响，结果表明，相应优化配方硫化胶膜比不含白炭黑配方硫化胶膜性能分别提升 35.04% 和 54.76%。田安伟等^[24]采用正交设计法研究硫磺用量、促进剂 DPTT 用量和填料体系对减振橡胶材料性能的影响，得到兼具低压缩永久变形、优异的物理性能和耐老化性能的减振橡胶材料配方的优化方案：硫磺用量为 1.2 份，促进剂 DPTT 用量为 0.3 份，填料体系采用体系 2（炭黑 N326、炭黑 N774 和白炭黑用量分别为 20、31、10 份）。由此可见，对天然橡胶进行正交设计，选择各种配合剂的最佳组合和配比，可使制品在性能、工艺和成本可行性 3 个方面取得最佳效果。而本研究采用的球面对称设计方法不仅可以获得最佳配方组合，还可以通过回归分析预测因素间的交互作用，进而以更少试验次数获得最优解，这对复杂配方研究具有显著的效率优势。

球面对称设计方法作为一种常用于药剂学领域的方法，在天然胶乳配方设计的研究中尚无报道。而现阶段国内外缺乏对球面对称设计方法在配方设计方面的研究，同时也缺乏此方法在各领域的应用研究。因此，本研究结果为探究球面对称设计在天然胶乳配方的优化分析提供可靠的理论指导，也为该方法在各领域的应用研究奠定理论基础。

4 结论

（1）通过采用球面对称设计方法，进行数据模型构建、回归分析和规划求解得到天然胶乳胶膜优化配方：硫磺为 1.50 phr，氧化锌为 0.25 phr，促进剂 UH-301 为 0.40 phr，防老剂 WSL 为 1.36 phr，

综合强度估计值为 1.2891，验证试验表明此模型可信。

（2）与胶膜硫化的基础配方相比，优化配方硫化胶膜具有更快的硫化速率和更高的交联密度，拉伸强度和撕裂强度分别提升 212.4% 和 180.1%，说明具有合理配合剂配比的优化配方可以提高其硫化胶的物理机械性能。

参考文献

- [1] WEI Y C, LIU G X, ZHANG L, XU W Z, LIAO S Q, LUO M C. Mimicking the mechanical robustness of natural rubber based on a sacrificial network constructed by phospholipids[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(12): 14468-14475.
- [2] CHITTELLA H, YOON L W, RAMARAD S, LAI Z W. Rubber waste management: a review on methods, mechanism, and prospects[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2021, 194: 109761.
- [3] YI M Y, XIONG X W, ZHANG Y X, WAN L H, CHEN F F, GONG H, YAN S T, FANG L, WANG Z F. Antioxidating and reinforcing effect of polydopamine functionalized silica on natural rubber latex films[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023, 140(12): 53653.
- [4] SUNINTABOON P, DUANGPHET S, TANGBORIBOONRAT P. Polyethyleneimine-functionalized poly (methyl methacrylate) colloidal nanoparticles for directly coating natural rubber sheet[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009, 350(1/3): 114-120.
- [5] WANG S Y, TIAN X H, SUN J Y, LIU J, DUAN J C. Morphology and mechanical properties of natural rubber latex films modified by exfoliated Na-montmorillonite/polyethyleneimine-g-poly (methyl methacrylate) nanocomposites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 133(38): 43961.
- [6] HUANG S B, LUO Z R, ZHANG J Z, KONG N, LI J H, ZHAO P F, WU J Y, TAN S Z, TAO J L. An eco-friendly, high-yield and scalable method for processing concentrated natural rubber latex with superabsorbent polymer beads[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 502: 158013.
- [7] PANPLOO K, CHALERMSINSUWAN B, POOMPRADUB S. Natural rubber latex foam with particulate fillers for carbon dioxide adsorption and regeneration[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(50): 28916-28923.
- [8] YASIN U Q, KAMARUN D, SAID C M S, SAMSURI A. Effect of compounding ingredients and crosslink concentration on blooming rate of natural rubber compounds[J]. *Advanced Materials Research*, 2015, 1134: 50-55.
- [9] SANTIAGO D E O, PAJARITO B B, APARRE M J A, BIOLENA K J E, CONDEZ Y C W. Ambient blooming be-

- havior and mechanical properties of vulcanized natural rubber loaded with non-ionic surfactants[J]. *Diffusion Foundations*, 2016, 9: 90-99.
- [10] CORAN A Y. Chemistry of the vulcanization and protection of elastomers: a review of the achievements[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 87(1): 24-30.
- [11] KLINGENDER R C. *Handbook of specialty elastomers*[M]. New York: CRC Press, 2008.
- [12] BLANCHARD R, OGUNSONA E O, HOJABR S, BERRY R, MEKONNEN T H. Synergistic cross-linking and reinforcing enhancement of rubber latex with cellulose nanocrystals for glove applications[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2020, 2(2): 887-898.
- [13] ASAMI J, QUEVEDO B V, SANTOS A R, GIORNO L P, KOMATSU D, DE REZENDE DUEK E A. The impact of non-deproteinization on physicochemical and biological properties of natural rubber latex for biomedical applications[J]. *International Journal of Biobiological Macromolecules*, 2023, 253: 126782.
- [14] 陈美, 邓维用, 王永周, 曾宗强, 卢光, 王小萍. 不同干燥方式所得干天然橡胶的形态结构与性能[J]. *热带作物学报*, 2008, 29(5): 659-662.
- CHEN M, DENG W Y, WANG Y Z, ZENG Z Q, LU G, WANG X P. Effects of different drying methods on the morphological structures and properties of natural rubber[J]. *Chinese Journal of Tropical Crops*, 2008, 29(5): 659-662. (in Chinese)
- [15] 王丽丽, 吴明生. 天然胶乳最佳成膜工艺条件的研究[J]. *橡胶工业*, 2019, 66(10): 767-771.
- WANG L L, WU M S. Study on optimum film forming conditions of natural latex[J]. *Rubber Industry*, 2019, 66(10): 767-771. (in Chinese)
- [16] 盛海林, 涂家生. 球面对称设计在药剂学上的应用[J]. *中国药科大学学报*, 1996, 27(4): 211-214.
- SHENG H L, TU J S. Application of spherical symmetric design in pharmaceutics[J]. *Journal of China Pharmaceutical University*, 1996, 27(4): 211-214. (in Chinese)
- [17] 高向东, 盛海林, 吴梧桐, 林晶晶, 张丽君. 球面对称设计和常规正交试验方法用于清宫饮制剂制备工艺研究的比较[J]. *药物生物技术*, 1998, 5(1): 49-52.
- GAO X D, SHENG H L, WU W T, LIN J J, ZHANG L J. Comparative of spherical symmetric design with orthogonal design in the study of preparation technology for Qing Gong Yin pharmaceutics[J]. *Pharmaceutical Biotechnology*, 1998, 5(1): 49-52. (in Chinese)
- [18] 郑珩, 盛海林, 吴江, 赵辉, 吴梧桐. 脱落酸产生菌液体发酵培养基的优化[J]. *中国药科大学学报*, 1999, 30(6): 460-462.
- ZHENG H, SHENG H L, WU J, ZHAO H, WU W T. Optimization of liquid fermentation condition of abscisic acid producing strains[J]. *Journal of China Pharmaceutical University*, 1999, 30(6): 460-462. (in Chinese)
- [19] 张锐, 顾志荣, 吕鑫, 毛小文, 郭燕, 葛斌. 基于球面对称设计和 GA-BP 模型结合 AHP-CRITIC 优化清咽止痛方提取工艺[J]. *中药材*, 2022, 45(7): 1683-1690.
- ZHANG R, GU Z R, LYU X, MAO X W, GUO Y, GE B. Optimization of extraction process of Qingyan Zhitong prescription based on spherical symmetry design and GA-BP model combined with AHP-CRITIC[J]. *Journal of Chinese Medicinal Materials*, 2022, 45(7): 1683-1690. (in Chinese)
- [20] 彭霞, 饶秋华, 李卓, 张杰. 基于球面对称设计的离散元细观参数定量确定方法[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2019, 50(11): 2801-2812.
- PENG X, RAO Q H, LI Z, ZHANG J. Quantitative determination method of mesoscopic parameters of discrete elements based on spherical symmetric design[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2019, 50(11): 2801-2812. (in Chinese)
- [21] 倪孟祥, 赵雨. 应用球面对称设计优化两相体系生物转化合成 5-氟尿苷[J]. *化学与生物工程*, 2011, 28(6): 36-39.
- NI M X, ZHAO Y. Bioconversion of 5-FU to 5-FUR in bi-phasic system by spherical symmetric design[J]. *Chemistry & Bioengineering*, 2011, 28(6): 36-39. (in Chinese)
- [22] 万丽红, 仪明源, 方林, 汪志芬, 廖建和. 新品系云研 774 浓缩天然胶乳贮存性能研究[J]. *热带作物学报*, 2024, 45(8): 1696-1704.
- WAN L H, YI M Y, FANG L, WANG Z F, LIAO J H. Storage properties of Yunyan 774 concentrated natural latex[J]. *Chinese Journal of Tropical Crops*, 2024, 45(8): 1696-1704. (in Chinese)
- [23] 方豪斌, 杜杰, 郑红兵, 栾波, 熊子涵, 陈文霖, 何映平. 白炭黑补强天然胶乳胶膜性能的提升研究[J]. *橡胶工业*, 2024, 71(4): 277-280.
- FANG H B, DU J, ZHENG H B, LUAN B, XIONG Z H, CHEN W L, HE Y P. Improving properties of natural rubber latex film reinforced with silica[J]. *Rubber Industry*, 2024, 71(4): 277-280. (in Chinese)
- [24] 田安伟, 庞松, 杨灵斌, 岳伟平, 何琪, 李恒荣. 正交设计法优化减振橡胶材料的配方[J]. *橡胶科技*, 2024, 22(10): 565-569.
- TIAN A W, PANG S, YANG L B, YUE W P, HE Q, LI H R. Formula optimization for vibration damping rubber materials by orthogonal design method[J]. *Rubber Technology*, 2024, 22(10): 565-569. (in Chinese)