

氨保鲜与酸凝固对天然橡胶结构与性能的影响

王兵兵¹, 李高荣¹, 彭文凤¹, 卫晋瑶², 孙娟², 邓珍达¹, 林宏图¹, 张福全¹, 廖禄生^{1*}

1. 中国热带农业科学院农产品加工研究所/农业农村部热带作物产品加工重点实验室/海南省天然橡胶加工重点实验室, 广东湛江 524001; 2. 中国农垦经济发展中心/农业农村部南亚热带作物中心, 北京 100122

摘要: 氨保鲜和酸凝固是天然橡胶 (NR) 加工的重要工序, 但其对 NR 结构与性能的影响规律尚缺乏系统性研究。本研究采用同一批鲜胶乳, 按照 3 种氨浓度 (0、0.05%、0.20%) 进行胶乳保鲜和 2 种凝固方式 (酸凝固、生物凝固) 制备样品, 从分子结构、组分、本征性能、纯胶配方和炭黑配方力学性能等方面综合评价氨保鲜与酸凝固对 NR 结构与性能的影响。结果表明: 胶乳加氨保鲜导致样品的重均分子量呈降低趋势, 酸凝固样品的塑性初值和门尼黏度降低, 但对生物凝固样品无明显影响; 加氨保鲜对纯胶配方力学性能影响不明显, 但会导致酸凝固样品炭黑配方的疲劳温升显著升高, 生物凝固样品炭黑配方的定伸应力和撕裂强度降低。凝固方式对 NR 的分子结构、化学组分、本征性能、力学性能产生显著影响。与生物凝固相比, 酸凝固导致样品具有更高的氮含量、脂肪酸含量和重均分子量, 更低的塑性初值和门尼黏度; 与生物凝固相比, 酸凝固样品的硫化速度慢、疲劳温升高。研究表明, 鲜胶乳加氨保鲜和后续加酸凝固会影响天然橡胶的关键组分和本征性能, 并对疲劳温升、永久变形等动态性能产生显著影响, 炭黑配方时尤为显著。然而, 通过与进口烟片胶 (RSS) 进行对比表明, 鲜胶乳加氨保鲜和后续加酸凝固并非导致国产天然橡胶性能逊于进口天然橡胶的唯一因素, 此外, 国内标胶工艺与国外烟片胶工艺的差异也影响产品性能。该研究结果不仅揭示了国产与进口 NR 产品的性能差异本质, 还为优化特种胶园生产管理提供技术支撑。

关键词: 天然橡胶; 酸凝固; 氨保鲜; 分子结构; 力学性能

中图分类号: TQ332 文献标志码: A

Effects of Ammonia Preservation and Acid Coagulation on the Structure and Properties of Natural Rubber

WANG Bingbing¹, LI Gaorong¹, PENG Wenfeng¹, WEI Jinyao², SUN Juan², DENG Zhenda¹, LIN Hongtu¹, ZHANG Fuquan¹, LIAO Lusheng^{1*}

1. Institute of Agricultural Products Processing, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences / Key Laboratory of Tropical Crop Products Processing, Ministry of Agriculture and Rural Affairs / Hainan Key Laboratory of Natural Rubber Processing, Zhanjiang, Guangdong 524001, China; 2. China State Farm Economic Development Center / South Asian Tropical Crops Center, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing, 100122, China

Abstract: Ammonia preservation and acid solidification are key steps in natural rubber (NR) processing, but there is still a lack of systematic research on the influence on the structure and properties of NR. In this paper, the same batch of fresh latex was treated with 0%, 0.05%, 0.20% ammonia and two solidification methods (acid solidification, biological solidification) to prepare samples. The effects of ammonia preservation and acid solidification on the structure and properties of NR were comprehensively evaluated from the aspects of molecular structure, composition, intrinsic properties, and the mechanical performance of both unfilled and carbon-black-filled vulcanizates. It was found that

收稿日期 2025-06-28; 接受日期 2025-08-06

基金项目 国家重点研发计划项目 (No. 2024YFD2300904); 现代农业产业技术体系建设专项资金 (No. CARS-33-JG2); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项 (No. 1630122022006)。

作者简介 王兵兵 (1988—), 男, 硕士, 助理研究员, 研究方向: 天然橡胶加工。*通信作者 (Corresponding author): 廖禄生 (LIAO Lusheng), E-mail: lsliao@qq.com。

ammonia preservation led to a decrease in weight-average molecular weight, the initial plastic value and Mooney viscosity of the acid-solidified samples, whereas the properties remained largely unaffected in biologically solidified counterparts. The addition of ammonia exerted minimal influence on the mechanical properties of unfilled vulcanizates, but significant effects emerged in carbon-black-filled systems. Acid-solidified samples demonstrated higher fatigue temperature rise, while biologically solidified samples showed decreased tensile stress and tear strength. The solidification mode profoundly impacted the molecular structure, chemical composition, intrinsic properties, and mechanical performance of NR. Compared to biological solidification, acid-solidified rubber exhibits higher nitrogen, free fatty acid content and weight-average molecular weight. Furthermore, acid-solidified samples displayed lower initial plasticity and Mooney viscosity. The solidification method significantly affected the properties of both unfilled and carbon-black-filled vulcanizates. Compared to biological solidification, acid-solidified samples exhibited slower cure rates and higher fatigue temperature rise. The results showed that ammonia preservation of fresh latex and subsequent solidification with acid could affect the important components and intrinsic properties of NR, and had a significant impact on the dynamic properties such as fatigue temperature rise and permanent deformation, especially in carbon-black-filled vulcanizates. However, by comparing with the imported RSS, the preservation of fresh latex with ammonia and the subsequent solidification with acid were not the only reasons causing the performance of domestic NR to be worse than that of imported NR and differences in processing maybe the other causes. This work not only reveals the reason of the performance difference between domestic and imported NR products, but also would provide technical support for optimizing the production management of special rubber park.

Keywords: natural rubber; acid-solidification; ammonia preservation; molecular structure; mechanical properties

DOI: 10.3969/j.issn.1000-2561.2025.11.019

天然橡胶 (NR) 是一种产自巴西橡胶树的高分子聚合物, 由于其独特的分子链结构 (长链、高柔顺性、端基结构), 表现出卓越的抗撕裂性、耐疲劳性和动态力学性能, 被广泛应用于航空轮胎、高铁减震器、医疗器材等领域^[1-2]。根据 ASTM D1076 和 GB/T 8081—2018 规定^[3], NR 产品体系涵盖烟片胶 (RSS)、标准胶 (TSR) 等品类, 其性能差异主要源于胶乳保鲜处理、凝固方式等加工工艺^[4-5]。

胶乳保鲜作为 NR 加工的首个关键环节, 直接影响后续工艺参数与最终产品性能。当前氨水 (0.05% 用量) 仍是国内全乳胶生产所需鲜胶乳保鲜技术, 其通过抑制微生物活性来维持胶乳稳定性^[6-7]。在以往的研究中, 随着新鲜胶乳加氨量的增加, 抑制细菌繁衍的效果越大, 而加氨量过高会导致天然生胶颜色变深, 塑性保持率下降^[8]。近年来, 为了应对胶工紧缺的情况, 国内垦区推行的超低频割胶制度 (500~600 株/工位) 导致胶乳滞留时间延长 3~4 倍, 迫使氨用量提升至 0.2% 左右。值得注意的是, 高氨可能引发鲜胶乳中蛋白质变性、非胶组分降解、分子结构以及天然生胶性能变化, 但其具体作用机制尚未明确^[9-10]。凝固是 NR 加工的另一关键环节, 将直接影响后续机械脱水、干燥等工序, 对天然橡胶有重要影响。其中, 甲酸凝固是目前天然橡胶初加工行业

最常用的凝固手段, 与乙酸凝固和自然凝固相比, 其具有凝固速度快、热稳定性高、较好的硫化特性等优点^[11-15]。而生物凝固是国内目前生产航空轮胎等高端制品用天然生胶的主要凝固方式, 比酸凝固具有较高的塑性初值、凝胶含量、抗湿滑性和滚动阻力, 但抗老化性能较差^[16]。但是以往的研究仅局限于鲜胶乳在某一固定加氨量下保鲜, 其结论可能存在偏颇或不足, 需进一步研究。

对比国内外 NR 生产体系, 东南亚主产国普遍采用自然凝固制备 TSR20[#] 及无氨或低氨胶乳生产 RSS, 而国内仍以“氨保鲜+酸凝固”工艺为主^[3]。同时, 因高端制品用胶均采用进口烟片胶, 造成国产胶不如进口胶的假象。这也使部分业内人士认为氨保鲜、酸凝固可能会对天然橡胶的结构与性能产生不利影响。为此, 有学者试图通过对比分析国内外不同胶种以寻求答案, 但现有对比研究因原料来源及生产技术的不同, 难以准确评估工艺参数对 NR 性能的影响规律^[17-19]。

因此, 针对上述问题, 本研究选定同一胶园同批次胶乳, 按照 3 种氨水浓度 (0、0.05%、0.20%) 进行胶乳保鲜和 2 种凝固方式 (酸凝固、生物凝固) 制备天然橡胶样品, 通过对其分子结构、组分、本征性能、纯胶配方和炭黑配力学性能等方面进行综合分析, 系统解析氨保鲜和酸凝固对天然橡胶结构与性能的影响规律。研究结果将揭

示国产 NR 与进口产品的性能差异本质, 为优化特种胶园生产管理提供技术支撑。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 供试胶乳 新鲜胶乳由广东农垦团结农场有限公司帮田队提供, 橡胶树品系为热研 7-33-97, 树龄 16 a, 5 d 割 1 刀, 超低频割胶制度, 干胶含量为 39.4%, 无氨保存; 一级烟片胶 (RSS) 由印尼努桑塔拉九厂生产。

1.1.2 主要试剂 甲酸(分析纯)、氨水(分析纯)购自中国上海阿拉丁生化科技有限公司; 卡博特 N330 炭黑购自中国卡博特投资有限公司; 微生物菌种为本研究团队筛选获得; 氧化锌(工业级)购自柳州锌品有限责任公司; 硬脂酸(工业级)购自杭州赞宇油脂科技有限公司; 硫磺(工业级)购自防城港雅仕硫磺有限公司; 促进剂 M(工业级)和促进剂 NS(工业级)购自山东尚舜化工有限公司。

1.2 方法

1.2.1 天然生胶的制备 采集约 200 kg 无氨鲜胶乳, 将无氨鲜胶乳混合均匀, 分装于 6 个胶桶, 其中 2 个不加氨、2 个加氨至 0.05%、2 个加氨至 0.20% (以鲜胶乳质量计), 即将胶乳运至广垦橡胶茂名加工厂进行凝固加工。

(1) 酸凝固加工。取不同氨用量保鲜的鲜胶乳, 采用 80 目滤网过滤, 加水稀释, 按照“中和酸+0.4%凝固酸”计算用酸量, 并采用 3%甲酸溶液进行凝固, 胶乳凝固浓度为 20%, 将凝固后的样品在常温下熟化 16 h, 熟化后的凝块进行压薄、水洗、绉片、造粒处理, 最后采用 83 ℃ 的鼓风干燥箱进行热风干燥, 得到天然生胶。0、0.05%、0.20%氨用量的鲜胶乳对应制备的酸凝固样品编号为: ANR-11、ANR-12、ANR-13。

(2) 生物凝固加工。取不同氨用量保鲜的鲜胶乳, 采用 80 目滤网过滤, 加水稀释后再加入 10%微生物凝固液(以鲜胶乳质量计), 并搅拌均匀, 胶乳凝固浓度为 20%, 常温下静置和熟化 16 h, 将熟化后的凝块进行压薄、水洗、绉片、晾片, 晾片时间以控制胶片含水率低于 15%确定, 最后将晾片经过破碎、水洗、绉片、造粒处理, 采用 83 ℃ 的鼓风干燥箱进行热风干燥, 得到天然生胶。0、0.05%、0.20%氨用量的鲜胶乳对应制备的酸凝固样品编号为: MNR-11、MNR-12、

MNR-13。

1.2.2 性能测试与表征 (1) 天然生胶理化指标测定。按照 GB/T 3516—2024、GB/T 8088—2008、GB/T 8086—2008、GB/T 4498.1—2013、GB/T 24131—2009、NY/T 4225—2022、GB/T 3510—2006、GB/T 3517—2014、GB/T 1232.1—2016 等标准测定天然生胶中的丙酮溶物含量、氮含量、杂质含量、灰分、挥发分、游离脂肪酸含量、塑性初值、塑性保持率和门尼黏度。

按照 SN/T 2945—2011 的方法, 并采用电感耦合等离子体-质谱法(ICP-MS)和电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定天然生胶中的金属含量(Cu、Mn、Ca、Mg、Fe)。

参照 GB/T 37498—2019 测定凝胶含量, 称取橡胶质量记为 m_0 , 采用四氢呋喃作溶剂在避光环境下溶解 24 h, 随后使用高速冷冻离心机以 10 000 r/h 的转速离心 2 h。收集上清液, 取出底层凝胶部分进行干燥, 称其质量记为 m , 凝胶含量(w)计算公式为:

$$\text{凝胶含量} = \frac{m}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

参照 ISO 16564—2004 测定生胶分子量及其分布, 将凝胶含量测试中离心后的上清液用 1 μm 滤膜过滤, 用凝胶渗透色谱仪测试分子量及其分布。

(2) 天然橡胶混炼胶的制备。称取 400 g 天然生胶, 按照 GB/T 15340 中的 ACS I 配方(纯胶配方)及混炼程序, 或按照 GB/T 15340 中的 ACS III 配方(炭黑填料)及混炼程序制备天然橡胶混炼胶。

(3) 天然橡胶混炼胶硫化特性测定。称取 5~6 g 天然橡胶混炼胶, 按照 GB/T 16584—1996 的方法, 采用 MDR-2000E 型无转子流变仪测试混炼胶的硫化特性, 测试条件: 试验温度为 143 ℃, 测试时间为 60 min, 获得硫化特性曲线和相关参数。

(4) 天然橡胶硫化胶试样的制备。称取 45 g 混炼胶, 通过平板硫化仪及定制的成型模具, 在温度 143 ℃, 正硫化时间(t_{90})的条件下进行硫化, 制备天然橡胶硫化胶试样。

(5) 天然橡胶硫化胶力学性能测定。按照 GB/T 531.1—2008 的方法测定天然橡胶硫化胶试片的绍尔(A)硬度, 按照 GB/T 528—2009、GB/T 529—2008 等标准测定天然橡胶硫化胶试片的 100%定伸应力、300%定伸应力、500%定伸应力、

拉伸强度、扯断伸长率、撕裂强度，夹持器移动速度为(500±50)mm/min。

(6) 天然橡胶硫化胶动态力学性能测定。按照 GB/T 1687.3—2016 的方法，采用压缩疲劳试验机测定天然橡胶硫化胶柱状的疲劳温升和永久变形性能。其中，纯胶配方测试条件：预应力为 1.0 MPa，冲程为 4.45 mm，恒温室温度为 55 ℃；炭黑配方测试条件：预应力为 2.0 MPa，冲程为 4.45 mm，恒温室温度为 55 ℃。

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 天然生胶化学组分测试

游离脂肪酸、丙酮溶物、氮等是表征天然生胶差异性的关键化学组分。氨水用量和凝固方式对天然生胶关键非胶组分的影响见表 1。由表 1 可知，不同氨水用量、凝固方式和加工工艺对天

然生胶的关键化学组分，如游离脂肪酸、丙酮溶物、氮含量、灰分和挥发分产生显著影响。其中，烟片胶（RSS）的丙酮溶物含量、氮含量显著高于 ANR 系列酸凝固样品和 MNR 系列生物凝固样品，这可能是烟熏过程抑制了微生物的作用，使胶乳中的蛋白质和类脂物能得以保留，与 RODPHUKDEEKUL 等^[20]的结论一致。随着氨含量的增加，酸凝固样品的丙酮溶物含量逐渐增加，生物凝固样品的丙酮溶物含量逐渐降低，这可能是氨促进类脂物水解和微生物新陈代谢消耗类脂物共同作用的结果。而氨用量相同时，酸凝固样品的丙酮溶物含量低于生物凝固样品。对于酸凝固样品，加氨会导致丙酮溶物含量明显增加；对于生物凝固样品，加氨导致氮含量明显降低，可能是高氨环境能提高微生物活性，促进其新陈代谢消耗蛋白质导致的^[21]。进一步分析得出，凝固方式对样品关键组分产生显著影响，与生物凝固相比，加酸凝固的丙酮溶物含量和灰分更低，而氮含量和游离脂肪酸更高。

表 1 不同天然生胶样品的非胶组分差异
Tab. 1 Difference of non-rubber components of different raw natural rubber

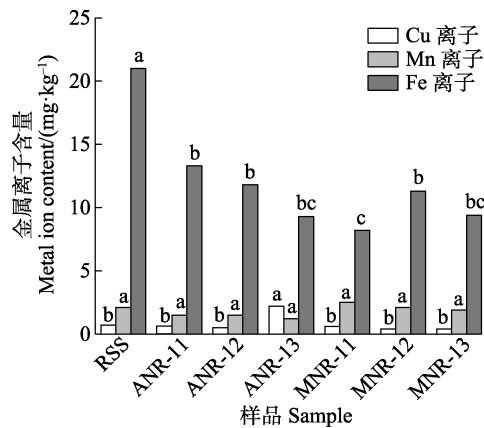
样品 Sample	游离脂肪酸含量 Free fatty acid content/%	丙酮溶物 Acetone extract/%	氮含量 Nitrogen content/%	杂质含量 Dirt content/%	灰分 Ash/%	挥发分 Volatile matter content/%
RSS	1.22±0.02 ^b	4.48±0.04 ^a	0.54±0.01 ^a	0.02	0.31±0.01 ^c	0.58±0.01 ^c
ANR-11	1.42±0.01 ^a	2.39±0.07 ^e	0.42±0.01 ^b	0.01	0.24±0.01 ^d	0.45±0.01 ^d
ANR-12	1.39±0.01 ^a	2.66±0.01 ^d	0.50±0.01 ^a	0.01	0.26±0.01 ^{cd}	0.48±0.01 ^{cd}
ANR-13	1.42±0.02 ^a	2.86±0.05 ^d	0.44±0.01 ^b	0.01	0.22±0.01 ^d	0.33±0.01 ^e
MNR-11	1.27±0.03 ^b	4.01±0.06 ^b	0.39±0.01 ^c	0.01	0.58±0.01 ^a	0.80±0.01 ^a
MNR-12	0.99±0.02 ^c	3.91±0.01 ^b	0.33±0.01 ^d	0.01	0.58±0.01 ^a	0.70±0.01 ^b
MNR-13	1.40±0.01 ^a	3.31±0.01 ^c	0.27±0.01 ^e	0.01	0.49±0.01 ^b	0.50±0.01 ^c

注：同列不同小写字母表示处理间差异显著（ $P<0.05$ ）。
Note: Different lowercase letters in the same column indicate significant difference among treatments ($P<0.05$).

铜离子、锰离子、铁离子等变价金属离子能通过催化氧化反应使天然生胶分子链发生断链反应，从而影响天然橡胶性能。不同天然生胶中金属离子含量的变化如图 1 所示。由图 1 可知，烟片胶中 Fe 离子含量最高，且所有天然生胶样品中 Fe 离子含量均显著高于 Mn 离子和 Cu 离子含量。随着氨用量的增加，酸凝固样品的 Fe 离子和 Mn 离子含量随之下降，Cu 离子随之上升，在氨用量为 0.20% 时最为显著；而生物凝固样品随着氨用量的增加，Fe 离子呈先上升后下降的趋势，而 Mn 离子和 Cu 离子则逐渐下降，Cu 含量和 Mn 含量与烟片胶中的含量相当。

2.2 天然生胶分子结构测试

分子量、分子量分布、凝胶含量是天然橡胶的重要结构参数，其结构与大部分性能有直接联系。采用凝胶色谱渗透仪测定的天然生胶分子结构参数见表 2。由表 2 可知，氨用量和凝固方式对天然生胶的数均分子量（ M_n ）、重均分子量（ M_w ）、分子量分布指数、凝胶含量均具有显著影响。其中，随着氨用量的增加，酸凝固样品的重均分子量逐步下降，而数均分子量、分子量分布指数、凝胶含量无明显变化；生物凝固样品的重均分子量、分子量分布指数、凝胶含量随着氨用量的增加缓慢下降，数均分子量却无明显变化；



不同小写字母表示处理间差异显著 ($P<0.05$)。
Different lowercase letters indicate significant difference among treatments ($P<0.05$).

图 1 不同天然生胶样品中金属离子含量的变化

Fig. 1 Changes of metal ion content in different raw natural rubber

表 2 不同天然生胶样品分子结构参数

Tab. 2 Molecular structure parameter of different raw natural rubber

样品 Sample	数均分子量 $M_n/(\times 10^4)$	重均分子量 $M_w/(\times 10^4)$	分子量分布指数 Molecular mass distribution index	凝胶含量 Content of gel/%
RSS	32.3±0.3 ^a	181.0±0.6 ^c	5.60±0.06 ^c	16.4
ANR-11	30.5±0.2 ^b	213.5±1.9 ^a	7.00±0.04 ^a	32.7
ANR-12	26.5±0.4 ^c	201.6±2.3 ^b	7.62±0.19 ^a	24.8
ANR-13	27.6±0.4 ^c	197.5±2.6 ^b	7.17±0.13 ^a	29.0
MNR-11	30.4±1.5 ^b	197.1±5.5 ^b	6.49±0.21 ^b	35.0
MNR-12	32.4±0.5 ^a	195.0±0.7 ^b	6.03±0.06 ^{bc}	32.9
MNR-13	31.6±0.3 ^a	181.9±0.9 ^c	5.75±0.07 ^c	31.7

注：同列不同小写字母表示处理间差异显著 ($P<0.05$)。

Note: Different lowercase letters in the same column indicate significant difference among treatments ($P<0.05$).

酸凝固样品的分子量分布比生物凝固的分子量分布更宽，这可能是由微生物作用促使短分子链发生结构化反应引起的^[22]。对于酸凝固样品，加氨导致数均分子量、重均分子量和凝胶含量明显降低；对于生物凝固样品，低氨的影响不明显，只有在高氨时才会明显降低重均分子量和凝胶含量。表明凝固方式对样品的分子结构产生显著影响，与生物凝固相比，加酸凝固的数均分子量、凝胶含量更低，而重均分子量更高。

由图 2 可知，MNR 系列生物凝固样品的分子量分布呈单峰分布，而酸凝固 ANR 系列呈双峰分布。橡胶树品种是决定天然橡胶分子量分布的关键^[23]。本研究所用鲜胶乳的橡胶树品种均为热研 7-33-97，其分子量分布应为双峰分布，然而在经过晾干熟化后，其双峰分布变为单峰分布。这说

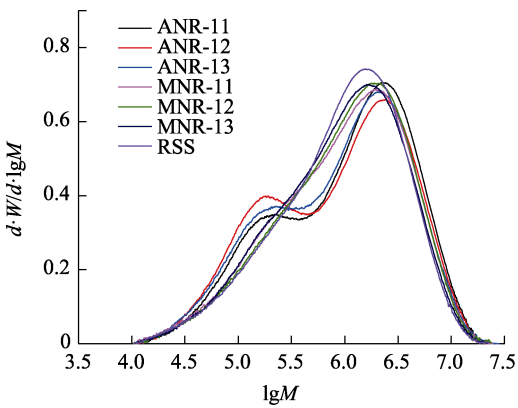


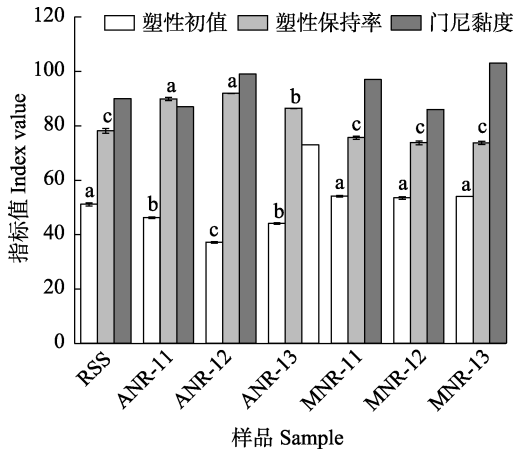
图 2 不同天然生胶样品分子量分布

Fig. 2 Molecular mass distribution of different raw natural rubber

明微生物可促使天然橡胶分子链结构化，短分子链在熟化过程中发生支化交联形成长分子链^[4]。

2.3 天然生胶本征性能测试

对生胶样品的塑性初值 (P_0)、塑性保持率 (PRI)、门尼黏度等本征性能进行测试分析 (图 3)，结果表明，凝固方式对天然生胶的本征性能有显著影响。其中，对于酸凝固样品而言，随氨用量的增加，天然生胶的门尼黏度先升后降，塑性初值先降后升，而塑性保持率则持续下降，在低氨时有显著影响；对生物凝固而言，加氨使天然生胶的塑性初值和门尼黏度先降后升，塑性保持率则略有上升，但作用不明显。对比制胶工艺，凝固方式对样品本征性能产生显著影响。与生物凝固相比，酸凝固样品和烟片胶的塑性初值和门尼黏度较低，而塑性保持率较高。



不同小写字母表示处理间差异显著 ($P<0.05$)。

Different lowercase letters indicate significant difference among treatments ($P<0.05$).

图 3 不同天然生胶样品的本征性能参数

Fig. 3 Intrinsic properties parameters of different raw natural rubber

2.4 天然生胶纯胶配方硫化特性测试

天然橡胶纯胶配方硫化特性见表 3 和图 4。结果表明，低氨时，加氨对酸凝固样品和生物凝固样品的硫化特性参数几乎无影响。而高氨时，显著降低了酸凝固样品的焦烧时间（ t_{10} ）和正硫化时间（ t_{90} ），也显著降低了生物凝固样品的 t_{10} 。酸凝固样品的 t_{10} 、 t_{90} 、扭矩差值（ ΔM ）与烟片胶相当。其中， t_{10} 和 t_{90} 显著高于生物凝固样品， ΔM 低于生物凝固样品，说明生物凝固熟化过程中微生物新陈代谢消耗蛋白质、磷脂等物质，降解生成碱性氨基酸和脂肪酸可分别作为促进剂和活化剂加快天然橡胶的硫化反应^[2]，使其 t_{90} 降低，交联密度提高。

2.5 天然橡胶纯胶配方力学性能和硫化网络结构分析

由表 4 和图 5A 不同天然橡胶纯胶配方硫化胶力学性能分析可知，加氨对酸凝固样品和生物凝固样品纯胶配方硫化胶的力学性能无明显影响，但凝固方式对样品纯胶配方的力学性能产生显著影响。相比加酸凝固样品和烟片胶，生物凝固样品具有较高的硬度、300%定伸定伸应力、500%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度，但具有较低的扯断伸长率。同时，与酸凝固相比，微生物凝固样品的压缩疲劳温升最低下降了 46.3%，永久变形最低下降了 44.0%。通过对样品的应力应变曲线分析可知，酸凝固样品和微生物凝固样品在应变作用下的应力变化可能与其应变诱导结晶行为有关。由图 5B 可知，生物凝固使天然生胶更早出现应变诱导结晶，而氨用量几乎对其无影

响，而高氨导致酸凝固样品的应变诱导结晶行为延迟，这可能是加酸凝固使样品的硫化速度变慢、硫化程度较低所致。

表 3 不同天然橡胶纯胶配方混炼胶硫化特性参数
Tab. 3 Vulcanization characteristic of different unfilled natural rubber vulcanizates

样品 Sample	最小扭矩 M_L / (dN·m)	最大扭矩 M_H / (dN·m)	焦烧时间 t_{10} /min	正硫化 时间 t_{90} /min	扭矩差值 ΔM / (dN·m)
RSS	1.2	5.0	2.3	19.4	3.7
ANR-11	1.2	4.8	2.0	21.5	3.7
ANR-12	1.0	4.8	2.0	21.5	3.8
ANR-13	1.2	4.9	1.8	19.0	3.7
MNR-11	1.3	5.8	1.2	12.5	4.5
MNR-12	1.2	5.7	1.2	12.2	4.5
MNR-13	1.3	5.9	1.1	12.5	4.6

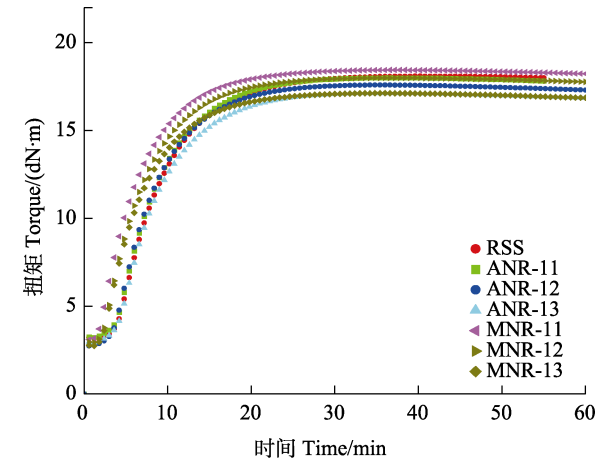
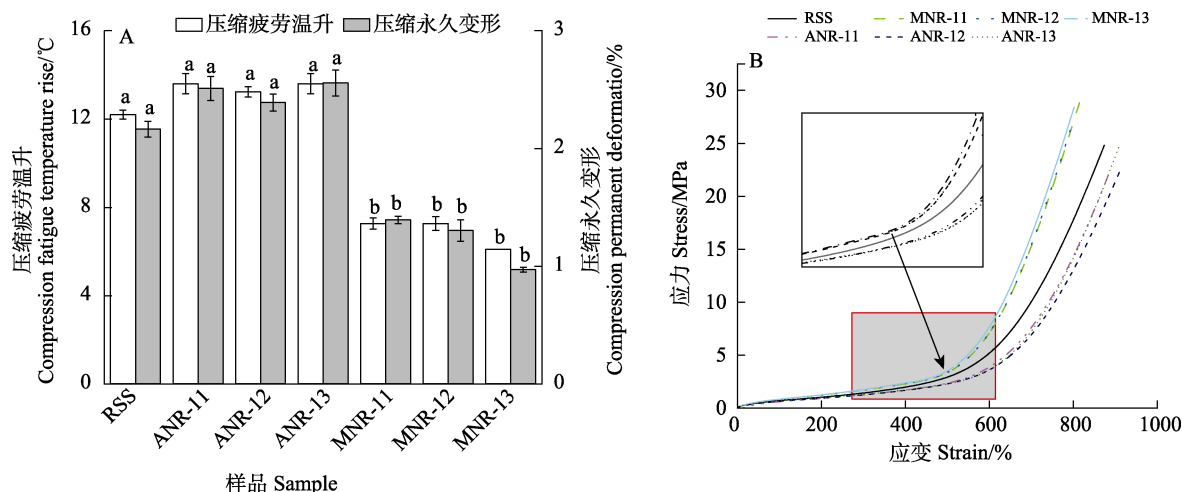


图 4 不同天然橡胶纯胶配方混炼胶硫化特性曲线
Fig. 4 Vulcanization characteristic curves of different unfilled natural rubber vulcanizates

表 4 不同天然橡胶纯胶配方硫化胶力学性能
Tab. 4 Mechanical properties to different unfilled natural rubber vulcanizates

样品 Sample	硬度 Hardness/ HA	100%定伸应力 Tensile stress at a given elongation of 100%/MPa	300%定伸应力 Tensile stress at a given elongation of 300%/MPa	500%定伸应力 Tensile stress at a given elongation of 500%/MPa	扯断伸长率 Elongation at break/%	拉伸强度 Tensile strength/MPa	撕裂强度 Shear strength/ (kN·m ⁻¹)
RSS	36.0±0 ^b	0.7±0 ^b	1.4±0 ^b	3.0±0.1 ^b	874±9 ^b	24.5±0.7 ^b	25.4±0.5 ^c
ANR-11	36.0±0 ^b	0.7±0 ^b	1.3±0 ^b	2.5±0.1 ^c	894±21 ^a	23.8±0.9 ^b	26.8±0.4 ^b
ANR-12	35.5±0 ^b	0.6±0 ^c	1.3±0 ^b	2.3±0.1 ^c	909±15 ^a	23.0±0.4 ^{bc}	25.8±0.6 ^{bc}
ANR-13	36.0±0.4 ^b	0.7±0 ^b	1.3±0 ^b	2.3±0.1 ^c	919±18 ^a	25.1±0.7 ^b	27.6±0.8 ^b
MNR-11	40.5±0 ^a	0.8±0 ^a	1.7±0 ^a	3.4±0.2 ^a	831±16 ^c	29.5±1.0 ^a	33.9±0.6 ^a
MNR-12	40.5±0 ^a	0.8±0 ^a	1.7±0 ^a	3.6±0.1 ^a	818±9 ^c	28.3±1.5 ^a	34.4±1.4 ^a
MNR-13	40.5±0.2 ^a	0.8±0 ^a	1.8±0.1 ^a	3.7±0.3 ^a	798±25 ^c	27.1±2.1 ^a	35.7±1.9 ^a

注：同列不同小写字母表示处理间差异显著（ $P<0.05$ ）。
Note: Different lowercase letters in the same column indicate significant difference among treatments ($P<0.05$).



不同小写字母表示处理间差异显著 ($P < 0.05$)。

Different lowercase letters indicate significant difference among treatments ($P < 0.05$).

图 5 不同天然橡胶纯胶配方硫化胶动态压缩生热性能 (A) 及其硫化胶应力应变曲线 (B)

Fig. 5 Dynamic compression thermal performance (A) and stress-strain curves (B) of unfilled natural rubber vulcanizates

进一步对样品纯胶配方硫化后的物理网络和化学网络进行线性拟合, 以探讨其应力应变行为的作用机制。

$$\sigma_i = 2(G_c + G_e \alpha_i^{-1})F(\alpha_i) \quad (2)$$

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

$$G_c = A_c V_c K_B T N_A \quad (4)$$

$$\left(\frac{1}{\alpha_u} \right)^3 = \frac{2G_c}{3\alpha_m^2 G_e} \quad (5)$$

式中, σ_i 是单轴拉伸时的应力, α_i 是单轴拉伸长度, α_m 为断裂时伸长率。图 6A 为 $\sigma_i / F(\alpha_i) \sim 1/\alpha_i$ 曲线, 取 $1/\alpha_i$ 中 0.4~0.7 区间的数据进行线性拟合, 线性拟合对应的斜率为 G_e , 代表

物理缠结对模量的贡献, 线性拟合对应的截距为 G_c , 代表化学交联对模量的贡献。有效交联密度 (V_c) 通过式 (4) 求得, A_c 为非仿射网络修正系数, 一般取 0.67, K_B 为玻尔兹曼常数, T 为绝对温度, N_A 为阿伏伽德罗常数。曲线的极值点是应变诱导结晶起始应变 (α_u)。

图 6 为不同天然橡胶样品的 Mooney-Rivlin 方程拟合参数和网络结构参数。其中, G_c 可反映硫化胶中端基结构形成的化学交联网络贡献的弹性模量, 可视为永久交联点; G_e 可反映分子链之间物理缠结网络贡献的弹性模量; V_c 反映的是硫化交联网络中有效交联密度。由图 6 可知, 不同样品纯胶配方硫化胶中化学交联网络贡献顺序如下: MNR-13 > MNR-12 > MNR-11 > RSS > ANR-11 >

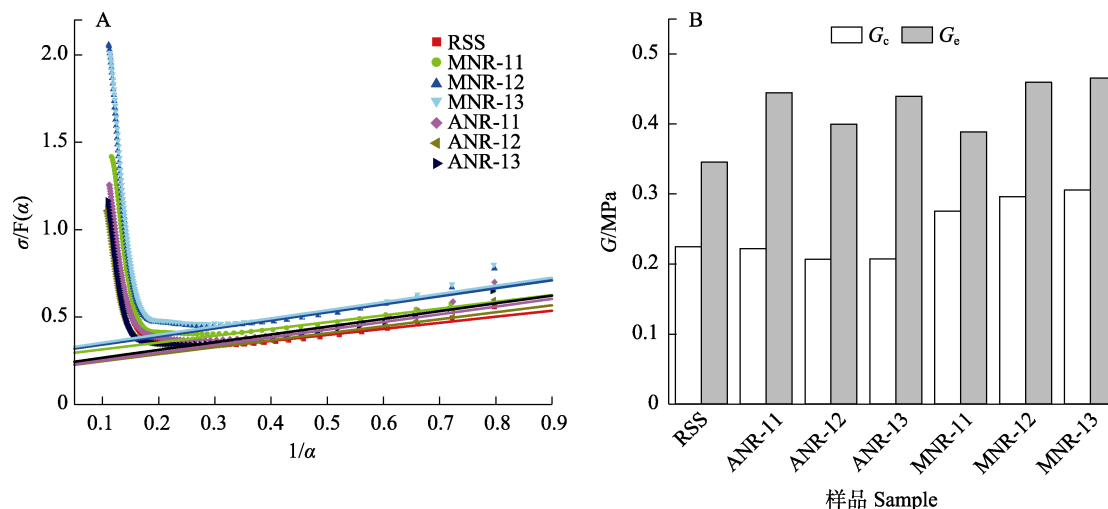


图 6 不同天然生胶样品 Mooney-Rivlin 方程修正式曲线 (A) 及网络结构参数 (B)

Fig. 6 Modified Mooney-Rivlin equation curves (A) and network structure parameters (B) for different natural rubber

ANR-12 $\approx$ ANR-13, 其趋势与表 4 中样品 500%定伸应力基本一致, 说明化学交联网络对天然橡胶纯胶配方硫化胶模量起正向作用。相比生物凝固, 酸凝固导致其化学交联网络降低。加氨也影响酸凝固样品的化学交联网络, 这可能是由于加酸或者高氨均可能抑制细菌对类脂物、蛋白质水解成游离脂肪酸或碱性氨基酸, 但加氨对微生物凝固几乎无影响。而物理缠结网络贡献顺序为: MNR-13 $\approx$ MNR-12>ANR-11 $\approx$ ANR-13>ANR-12>MNR-11>RSS, 与纯胶配方力学性能无直接相关性, 说明物理缠结网络对力学性能贡献较小。

由图 7 可知, 加氨后略微降低了酸凝固样品的有效交联密度(V_c), 但其起始结晶应变点(α_u)略有提高;加氨对生物凝固样品的 α_u 几乎无影响, 但其 V_c 略微提高。这说明加氨对天然橡胶样品纯胶配方的硫化胶网络结构影响不大, 但生物凝固样品比酸凝固样品具有更高的 V_c 和更低的 α_u , 烟片胶与酸凝固样品的硫化网络结构相当, 这说明生物凝固更有利于提高天然橡胶的模量和强度, 与力学性能结果一致。

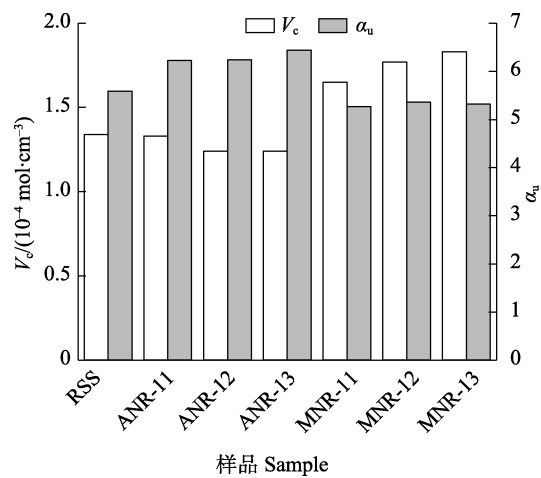


图 7 不同天然橡胶纯胶配方硫化胶网络结构参数
Fig. 7 Network structure parameters of different unfilled natural rubber vulcanizates

2.6 天然橡胶炭黑配方下力学性能

由表 5 可知, 低氨使酸凝固样品炭黑配方混炼胶的 M_L 、 t_{10} 和 t_{90} 降低, 但高氨时会导致其 ΔM 降低, t_{10} 和 t_{90} 延长; 而加氨使生物凝固样品炭黑配方混炼胶的 M_L 、 M_H 、 ΔM 逐渐下降, 导致其 t_{10} 和 t_{90} 延长。相比生物凝固, 加酸凝固样品炭黑配方混炼胶具有较长的 t_{10} 和 t_{90} , 说明加酸凝固会导致炭黑配方混炼胶具有较慢的硫化速度。对比烟片胶, 酸凝固样品拥有与其相当的硫化特性参数。

表 5 不同天然橡胶炭黑配方混炼胶硫化特性参数
Tab. 5 Vulcanization characteristic parameters of different carbon-black-filled natural rubber vulcanizates

样品 Sample	最小 扭矩 M_L / ($\text{dN}\cdot\text{m}$)	最大扭矩 M_H / ($\text{dN}\cdot\text{m}$)	焦烧 时间 t_{10}/min	正硫化 时间 t_{90}/min	扭矩 差值 ΔM / ($\text{dN}\cdot\text{m}$)
RSS	3.1	18.1	4.4	17.3	15.0
ANR-11	3.2	18.0	4.2	16.5	14.8
ANR-12	2.7	17.6	3.9	15.8	14.9
ANR-13	2.9	17.1	4.3	16.7	14.2
MNR-11	3.1	18.5	2.3	13.9	15.4
MNR-12	2.9	18.0	2.7	14.4	15.1
MNR-13	2.7	17.1	2.7	14.2	14.4

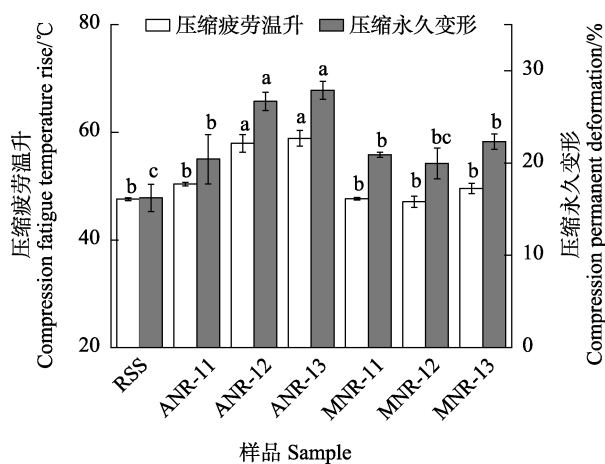
由表 6 可知, 低氨对炭黑配方下酸凝固样品硫化胶的硬度、定伸应力、扯断伸长率、拉伸强度、撕裂强度几乎无影响, 但高氨时, 其硬度、定伸应力、扯断伸长率、拉伸强度稍有降低, 而撕裂强度显著降低。加氨, 尤其高氨时使炭黑配方的生物凝固样品硫化胶 100%定伸应力、300%定伸应力、撕裂强度显著降低, 而对硬度、扯断伸长率、拉伸强度的影响不明显。其中, 定伸应力和撕裂强度明显降低可能是由于加氨, 尤其高氨条件下, 天然橡胶重均分子量、凝胶含量、分子量分布指数明显降低从而使炭黑在橡胶分子链间的分散性变差导致^[4]。与生物凝固相比, 酸凝固样品的定伸应力稍高, 扯断伸长率稍低, 而硬度、拉伸强度、撕裂强度相差不大。对比烟片胶, 国产标准胶工艺制备的样品具有更高的扯断伸长率、拉伸强度和撕裂强度, 而硬度和定伸应力相差不大。

压缩疲劳温升和压缩永久变形是评估减震垫、密封件等橡胶制品在动态过程中性能衰退的关键指标, 它们相互关联且共同决定了产品的使用寿命和可靠性。压缩疲劳温升高将直接加速橡胶制品老化和降低其物理性能, 是导致橡胶制品早期热老化失效的主要原因。而永久变形大可直接导致橡胶制品丧失核心功能, 如密封失效、支撑力不足等, 并可能因应力集中和散热变差使工作状态恶化, 进一步加剧温升和老化。由图 8 可知, 凝固方式显著影响天然橡胶炭黑配方硫化胶动态力学性能, 尤其是在加氨条件下。其中, 加氨使炭黑配方的酸凝固样品硫化胶的压缩疲劳温升和压缩永久变形逐渐变大, 而对炭黑配方的生物凝固样品硫化胶的压缩疲劳温升和压缩永久变形影响较小, 可忽略不计。与生物凝固相比, 酸

表 6 不同天然橡胶炭黑配方硫化胶力学性能
Tab. 6 Mechanical properties of different carbon-black-filled natural rubber vulcanizates

样品 Sample	硬度 Hardness/HA	100%定伸应力 Tensile stress at a given elongation of 100%/MPa	300%定伸应力 Tensile stress at a given elongation of 300%/MPa	扯断伸长率 Elongation at break/%	拉伸强度 Tensile strength/MPa	撕裂强度 Shear strength/(kN·m ⁻¹)
RSS	73±0	4.0±0.2 ^a	16.0±0.4 ^a	490±6 ^a	26.6±0.4 ^b	83.6±3.4 ^b
ANR-11	72±0	3.9±0.1 ^a	16.3±0.2 ^a	507±10 ^a	28.0±0.5 ^a	87.1±4.7 ^a
ANR-12	72±0	3.9±0.1 ^a	16.3±0.4 ^a	493±14 ^a	27.1±0.9 ^a	89.9±4.6 ^a
ANR-13	71±0	3.6±0.1 ^b	15.7±0.3 ^{ab}	497±5 ^a	26.8±0.2 ^b	84.9±6.4 ^a
MNR-11	72±0	4.0±0.1 ^a	16.1±0.1 ^a	503±5 ^a	27.5±0.2 ^a	87.5±2.5 ^a
MNR-12	71±0.5	3.6±0.1 ^b	15.5±0.2 ^b	500±12 ^a	26.9±0.3 ^{ab}	83.7±7.7 ^{ab}
MNR-13	71±0	3.6±0 ^b	15.3±0.2 ^b	516±13 ^a	27.3±0.6 ^a	81.5±3.0 ^b

注：同列不同小写字母表示处理间差异显著 ($P<0.05$)。
Note: Different lowercase letters in the same column indicate significant difference among treatments ($P<0.05$).



不同小写字母表示处理间差异显著 ($P<0.05$)。
Different lowercase letters indicate significant difference among treatments ($P<0.05$).

图 8 不同炭黑配方下天然橡胶硫化胶样品的
动态压缩生热性能

Fig. 8 Dynamic compression thermal performance
to different carbon-black-filled natural
rubber vulcanizates

凝固样品与生物凝固相比，加酸凝固样品的压缩疲劳温升更高，压缩永久变形更大。而与烟片胶相比，酸凝固样品的压缩疲劳温升和压缩永久变形均较高，生物凝固样品的压缩疲劳温升与之相当，但压缩永久变形略高。

3 讨论

氨保鲜和酸凝固是天然橡胶加工的重要工序，它们的影响一直是从业者关心的重点话题。鲜胶乳加氨保鲜依旧是国内全乳胶生产所需原材料常用的保存方法，以往关注的焦点是不同保鲜剂对鲜胶乳稳定性和浓缩胶乳胶体性质的影响^[8-9, 24]。其中，祝翱^[8]认为鲜胶乳中氨用量过高

使天然橡胶的塑性保持指数降低，这与本研究的观测结果基本一致。制胶厂通常希望鲜胶乳中氨含量越低越好，以减少中和用酸量并节约成本，而较少研究鲜胶乳氨水用量对天然橡胶结构与性能的影响。但关注凝固方式的研究较多，并且大多通过酸种类（如甲酸、硫酸、醋酸）或微生物种类及其用量，研究其对天然橡胶结构与性能的影响，表明不同凝固方式对天然橡胶的分子量、凝胶含量、化学组分、硫化特性以及常规力学性能的影响均不相同^[25-26]。其中，酸凝固使天然橡胶硫化速度变慢，而生物凝固导致天然橡胶关键化学组分降低，拉伸强度提高，与本研究结论一致。而且本研究结果表明，鲜胶乳加氨保鲜和后续加酸凝固影响天然橡胶的关键组分和本征性能，并对疲劳温升等特种胶动态性能产生显著影响，炭黑配方时尤为显著。

一直以来，烟片胶的结构与性能关系是国内外天然橡胶行业的研究重点，其分子量和塑性保持率较高^[17-18, 27]，是下游高端制品的优选原料，但这也导致国产标准胶的应用推广受阻，形成“卡脖子”问题。然而，通过与国外采用“无氨保鲜+酸凝固+烟片工艺”制备的烟片胶相比，本研究采用“无氨保鲜+酸凝固+标胶工艺”制备的国产胶样品的重均分子量和塑性保持率均较高，但纯胶配方的模量较低，纯胶和炭黑配方的疲劳温升均较高。这说明鲜胶乳加氨保鲜和后续加酸凝固并非导致国产胶性能差异的唯一原因，国内外标准胶与烟片胶的工艺差异也是关键因素。虽然本研究因地域、橡胶树品种、割胶制度以及单批次试验等因素限制仍存在不足，但为定制化高性能天然橡胶生产加工工艺的改进提供了方向。

参考文献

- [1] 鲍柯旭, 傅镭臻, 韩冬礼, 李瑞昀, 郭一凡, 董益阳, 刘佳蕙, 张继川. 非胶组分对天然橡胶结构与性能影响关系研究进展[J]. 高分子通报, 2022(11): 42-57.
BAO K X, FU R Z, HAN D L, LI R Y, WU Y F, DONG Y Y, LIU J H, ZHANG J C. Effect of none rubber components on relationship between structure and performance of natural rubber[J]. Polymer Bulletin, 2022(11): 42-57. (in Chinese)
- [2] KEEREERAK A, LEHMAN N, UTHAIPAN N, NAKARAMONTRI Y, JOHNS J, PROMSUNG R, KALKORNSURAPRANEE E. Exploring the influence of *Hevea brasiliensis* clones on the extraordinary properties of natural rubber vulcanizates[J]. Polymer Bulletin, 2024, 81(12): 10991-11005.
- [3] 国家市场监督管理总局, 中国国家标准化管理委员会. 天然生胶 技术分级橡胶(TSR)规格导则: GB/T 8081—2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2019.
State Administration for Market Regulation, Standardization Administration of the People's Republic of China. Rubber, raw natural—guidelines for the specification of technically specified rubber (TSR): GB/T 8081—2018[S]. Beijing: Standards Press of China, 2019. (in Chinese)
- [4] 陈国靖. 微生物熟化对天然橡胶力学性能影响研究[D]. 海口: 海南大学, 2022.
CHEN G J. Influence of microbialmaturation on mechanical properties of natural rubber[D]. Haikou: Hainan University, 2022. (in Chinese)
- [5] 史甲, 张福全, 邓东华, 李高荣, 彭政, 廖建和, 廖禄生. 5种典型加工工艺天然橡胶的结构与性能[J]. 热带作物学报, 2021, 42(9): 2674-2681.
SHI J, ZHANG F Q, DENG D H, LI G R, PENG Z, LIAO J H, LIAO L S. Structure and mechanical properties of natural rubber from five typical processing technologies[J]. Chinese Journal of Tropical Crops, 2021, 42(9): 2674-2681. (in Chinese)
- [6] PAYUNGWONG N, SAKDAPIPANICH J, WU J R, HO C C. The interplay of protein hydrolysis and ammonia in the stability of *Hevea* rubber latex during storage[J]. Polymers, 2023, 15: 4636.
- [7] 曹佳丽, 王金泽. 天然胶乳的无氨保存技术研究现状与发展趋势[J]. 科技视界, 2024, 14(5): 67-70.
CAO J L, WANG J Z. Research status and development trends of ammonia-free preservation technology for natural latex[J]. Science & Technology Vision, 2024, 14(5): 67-70. (in Chinese)
- [8] 祝翱. 氨水用量对天然橡胶鲜胶乳干胶含量的影响[J]. 云南热作科技, 1998, 21(3): 16.
ZHU A. Effect of ammonia water consumption on dry content of fresh natural rubber latex[J]. Journal of Yunnan Tropical Crops Science & Technology, 1998, 21(3): 16. (in Chinese)
- [9] 刘春兰. 氨含量和贮存时间对原产天然胶乳和胶清胶乳凝聚物性能的影响[J]. 世界橡胶工业, 2012, 39(11): 17-22.
LIU C L. The influence of ammonia content and storage time on the properties of coagulum of natural latex and latex serum from natural sources[J]. World Rubber Industry, 2012, 39(11): 17-22. (in Chinese)
- [10] THEPCHALERM C. Influence of *Hevea brasiliensis* latex compartments on the storage hardening of natural rubber: study of the mesostructure by AF4-MALS and of the mineral element composition by ICP-MS[D]. Songkla: Prince of Songkla University, 2014.
- [11] 杨磊, 黄茂芳, 许逵, 李普旺, 余和平, 彭政, 钟杰平. 凝固剂对天然橡胶性能的影响[J]. 功能材料, 2001(增刊): 1335-1336, 1341.
YANG L, HUANG M F, XU K, LI P W, YU H P, PENG Z, ZHONG J P. The study of coagulants on the effect of natural rubber properties[J]. Journal of Functional Materials, 2001(Suppl.): 1335-1336, 1341. (in Chinese)
- [12] 邱于献, 廖双泉, 何映平. 天然胶乳凝固方法的研究进展[J]. 热带农业科学, 2012, 32(1): 64-68.
QIU Y X, LIAO S Q, HE Y P. Research advances in coagulation methods of natural rubber latex[J]. Chinese Journal of Tropical Agriculture, 2012, 32(1): 64-68. (in Chinese)
- [13] 刘彦妮, 刘宏超, 程原, 余和平. 天然胶乳凝固方法的研究进展[J]. 广东化工, 2016, 43(13): 104-105.
LIU Y N, LIU H C, CHENG Y, YU H P. Progress in coagulation of natural rubber latex[J]. Guangdong Chemical Industry, 2016, 43(13): 104-105. (in Chinese)
- [14] 柯栋斌, 王兵兵, 林宏图, 张福全, 李高荣, 廖建和, 廖禄生. 凝固方式对天然橡胶脂肪酸含量及性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2024, 40(9): 108-116.
KE D B, WANG B B, LIN H T, ZHANG F Q, LI G R, LIAO J H, LIAO L S. Effect of coagulation method on fatty acid content and properties of natural rubber[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2024, 40(9): 108-116. (in Chinese)
- [15] FERREIRA V S, REGO I N, PASTORE F J, MANDAI M M, MENDES L S, SANTOS K A, RUBIM J C, SUAREZ P A. The use of smoke acid as an alternative coagulating agent for natural rubber sheets' production[J]. Bioresource Technology, 2005, 96(5): 605-609.
- [16] 钟杰平, 李程鹏, 余晓东, 李思东, 杨磊. 微生物凝固天然橡胶与酸凝固天然橡胶的性能差异[J]. 弹性体, 2008, 18(4): 1-4.
ZHONG J P, LI C P, SHE X D, LI S D, YANG L. Property

- difference between microbial coagulation natural rubber and acid coagulation natural rubber[J]. *China Elastomerics*, 2008, 18(4): 1-4. (in Chinese)
- [17] HAYEEMASAE N, SOONTARANON S, MASA A. Structure-property relationships of different natural rubber grades[J]. *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology*, 2025, 41(1): 36-52.
- [18] 庞静娴, 王敏, 林荣彬, 李耀辉, 桂红星, 高天明. 印尼 1 号烟片胶与国产全乳胶硫化特性和动态行为研究[J]. *热带农业科学*, 2022, 42(8): 62-66.
- PANG J X, WANG M, LIN R B, LI Y H, GUI H X, GAO T M. Vulcanization characteristics and dynamic behavior of indonesia 1[#] smoked sheet and domestic whole fraction rubber[J]. *Chinese Journal of Tropical Agriculture*, 2022, 42(8): 62-66. (in Chinese)
- [19] 许体文, 贾志欣, 罗远芳, 贾德民, 彭政. 几种不同品级国产标准天然橡胶性能的对比 [J]. *弹性体*, 2016, 26(1): 13-18.
- XU T W, JIA Z X, LUO Y F, JIA D M, PENG Z. Comparisons between properties of different native standard natural rubbers[J]. *China Elastomerics*, 2016, 26(1): 13-18. (in Chinese)
- [20] RODPHUKDEEKUL S, LIENGPRAYOON S, SANTISOPASRI V, SRIROTH K, BONFILS F, DUBREUCQ E, VAYSSE L. Effects of smoking on lipid content, macromolecular structure and rheological properties of *Hevea brasiliensis* sheet rubber[J]. *Natural Science*, 2008, 42(2): 306-314.
- [21] NOINART J, VAYSSE L, MUSIGAMART N, SAINTE-BEUVE J, FLORI A, LIENGPRAYOON S, RATTANAPORN K, GRANET F, BONFILS F. Coagulation methods and drying step are the key drivers of the dynamics of structuration of natural rubber during the maturation of coagula[J]. *Express Polymer Letters*, 2022, 16(11): 1161-1176.
- [22] BONFILS F, LIENGPRAYOON S, CHELBI K, VAYSSE L, DUBASCOUX S, DUBREUCQ E. New insights in dynamic structuring of natural rubber thanks to AsFFFF-MALS[C]// 16th International Symposium on Field-and Flow-Based Separations (FFF2013). Pau, France; s.n. 2013.
- [23] 王少雄, 张毅, 黎沛森. 巴西橡胶分子量分布的研究[J]. *热带作物加工*, 1990(2): 28-32.
- WANG S X, ZHANG Y, LI P S. Research on molecular weight distribution of Brazilian rubber[J]. *Processing Technology of Tropical Farm Products*, 1990(2): 28-32. (in Chinese)
- [24] 黎燕飞, 李宗良, 罗庭. 低氨浓缩天然胶乳保存的研究[J]. *热带农业工程*, 2010(2): 24-26.
- LI Y F, LI Z L, LUO T. Preservative system for low ammonia concentrated natural rubber latex[J]. *Tropical Agricultural Engineering*, 2010(2): 24-26. (in Chinese)
- [25] OKTRIYEDI F, DAHLAN M H, IRFANNUDDIN, NGUDIANTORO. Impact of latex coagulant various from rubber industry in South Sumatera[J]. *AIP Conference Proceedings (ISBE)*. 2021, 344(1): 2344.
- [26] DING L, HUANG H H, WANG Y K, LI J W, GUI H X, CHEN Y P. The influence of fresh latex coagulation on the parameter characteristics of the Yeoh hyperelastic constitutive model for natural rubber[J]. *Polymers*, 2024, 16(24): 3601.
- [27] HUANG S Q, ZHANG J Q, ZHU Y, KONG L M, LIAO L S, ZHANG F Q, XIE Z T, WU J R. Revealing the structure-property difference of natural rubber prepared by different methods: protein and gel content are key factors[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2023, 42(4): 457-467.