

· 研究论文 ·

加工工艺对恒黏天然橡胶结构与性能的影响

曾德范¹ 彭文凤² 李高荣² 李玉攀² 张福全² 廖小雪^{1*} 廖禄生^{2*} 廖建和^{1,3} 戴忠峻³

(¹海南大学材料科学与工程学院 海口 570288)

(²中国热带农业科学院农产品加工研究所 海南省天然橡胶加工重点实验室 湛江 524002)

(³云南合盛橡胶科技有限公司 西双版纳 666100)

摘要 我国高端减震领域的恒黏天然橡胶(CV-NR)严重依赖进口, 国产 CV-NR 与进口 CV-NR 的加工工艺相比存在差异, 使得国产 CV-NR 的贮存稳定性较差, 进而影响 CV-NR 的结构与性能. 本工作对 CV-NR 不打包、打包和干搅打包 3 种不同的加工工艺所得 3 种橡胶样品进行本征性能、微介观结构及硫化胶力学性能分析, 研究加工工艺对 CV-NR 结构与性能的影响. 结果表明, 打包处理不会影响 CV-NR 的本征性能和微介观结构, 干搅打包处理会降低其门尼黏度、塑性初值、大凝胶含量、分子量和支化程度. 打包和干搅打包处理不会影响 CV-NR 的常规力学性能, 干搅打包处理的 CV-NR 动态力学性能更好.

关键词 恒黏天然橡胶; 加工后处理; 微介观结构; 力学性能

引用: 曾德范, 彭文凤, 李高荣, 李玉攀, 张福全, 廖小雪, 廖禄生, 廖建和, 戴忠峻. 加工工艺对恒黏天然橡胶结构与性能的影响. 高分子学报, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26050.

Citation: Zeng, D. F.; Peng, W. F.; Li, G. R.; Li, Y. P.; Zhang, F. Q.; Liao, X. X.; Liao, L. S.; Liao, J. H.; Dai, Z. J. Effects of different post-processing treatments on the structure and properties of constant-viscosity natural rubber. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26050.

天然橡胶特殊的贮存硬化现象导致其在贮存过程中门尼黏度、塑性初值和凝胶含量升高, 影响了橡胶加工性能和制品性能的一致性^[1,2]. 恒黏天然橡胶由于克服了上述问题, 在汽车、高铁等工业制品中得到了广泛的应用^[3,4]. 然而国产恒黏天然橡胶的不同批次产品质量一致性和稳定性不高, 高端减震领域使用的天然橡胶主要依赖进口的高性能恒黏天然橡胶.

恒黏天然橡胶的加工工艺过程为: 胶乳原料→加恒黏剂→胶乳凝固→凝块熟化→凝块压薄、压绉、撕粒→胶粒干燥→胶粒包装, 其性能不仅受天然橡胶固有特性的影响, 加工工艺也是

重要的影响因素. 经过工艺对比, 国内 CV-NR 的加工工艺与国外明显不同, 国外对干燥后的颗粒胶进行压缩打包, 减少了橡胶与空气的接触, 而我国未对颗粒胶进行压缩打包, 松散的颗粒胶与空气的接触面积大, 使得橡胶在长时间贮存过程中发生自氧化现象, 致使国产恒黏天然橡胶贮存稳定性不足, 进而影响恒黏天然橡胶的结构与性能. Cui 等^[5]开发了酶辅助微生物凝固+造粒+低温干燥(HJ)和酶辅助微生物凝固+造粒+双螺杆挤出干燥(JC) 2 种新的天然橡胶加工工艺, 结果表明 HJ 工艺制备的天然橡胶力学性能、耐热空气老化性能、分子结构均优于传统工艺制备的天

2026-02-11 收稿, 2026-03-19 录用, 网络出版.

基金项目: 国家重点研发计划(项目号 2024YFD2300904), 国家重点研发计划(项目号 2022YFD2301205, 2022YFD2301202), 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(项目号 1630122022006), 海南省天然橡胶加工重点实验室开放课题(项目号 HNXJ2024601)和海南省重点研发专项(项目号 ZDYF2024XDNY284).

* 通信联系人, E-mail: xiaoxueliao@hainanu.edu.cn; lsiao@catas.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26050; CSTR: 32057.14.GFZXB.2026.7585

然橡胶. Yu等^[6]使用烷基酰肼(OP)对天然胶乳进行湿法改性制备恒黏天然橡胶, 经过加速贮存后含OP样品的门尼黏度与大凝胶增加最少, 表明OP可以有效抑制NR的贮存硬化且恒黏效果优于盐酸羟胺. Nimpaiboon等^[7]研究了苯酚、二甘醇和盐酸羟胺对天然橡胶贮存硬化的抑制作用, 结果表明添加二甘醇和盐酸羟胺会导致NR的分子量和凝胶含量下降, 但盐酸羟胺对NR贮存硬化的抑制效果优于苯酚和二甘醇.

优化国产恒黏天然橡胶的加工工艺, 对其综合性能的提升具有重要战略意义, 将直接推动我国橡胶产业的发展^[8,9]. 因此, 本工作采用酸凝固制备恒黏天然橡胶, 采用3种不同的加工工艺处理干燥后的颗粒胶: 颗粒胶不打包、颗粒胶打包及颗粒胶干搅打包. 研究加工工艺对3种恒黏天然橡胶的结构与性能产生的影响, 以期国产恒黏天然橡胶在高端减震领域的应用提供参考和指导.

1 实验部分

1.1 材料与试剂

鲜胶乳(品系73397, 含氮0.6%)取自广东省茂名市广东农垦团结农场; 甲酸(分析纯)和中性硫酸羟胺(NHS, 分析纯)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 四氢呋喃(THF, 色谱级)购自赛默飞公司; 氧化锌、硬脂酸、硫磺、2-巯基苯并噻唑均购自山东尚舜化工有限公司.

1.2 仪器与设备

KY 3220D-160双辊开炼机, 东莞市开研机械科技有限公司; MDR-2000E无转子硫化仪, 无锡蠡园电子化工设备有限公司; 1260Infinity凝胶渗透色谱仪, 美国Agilent公司; CR21G高速冷冻离心机, 日本Hitachi公司; P14快速塑性计, 英国华莱士公司; 300T700平板硫化机, 南通海利特橡塑机械有限公司; MV-3000门尼黏度仪、AI-7000SGDU1拉力试验机和RHU-2000N压缩生热仪, 高铁检测仪器有限公司; 0-100 HA邵氏硬度计, 乐清市艾德堡仪器有限公司.

1.3 实验方法

1.3.1 生胶的制备

生胶由广东农垦橡胶集团有限公司提供, 制备过程如下: 取鲜胶加水稀释(控制凝固浓度为20%胶乳浓度), 然后加入质量分数0.15%的恒黏剂NHS后再加质量分数3%的甲酸凝固, 将凝

块放置熟化16 h后将其压薄、切片、撕粒, 将得到的胶粒在103 °C条件下干燥, 最后得到恒黏天然橡胶颗粒胶. 称量40 kg颗粒胶不进行打包处理, 编号为UP-NR. 称量40 kg颗粒胶打包压实, 编号为P-NR. 称量40 kg颗粒胶, 3次干搅, 冷却至50 °C, 再打包压实, 编号为DP-NR.

1.3.2 硫化胶的制备

硫化胶配方为: 天然橡胶100 phr, 氧化锌6 phr, 硫磺3.5 phr, 硬脂酸0.5 phr, 2-巯基苯并噻唑0.5 phr. 按国标GB/T 15340—2025《天然、合成生胶 取样及其制样方法》规定的混炼流程, 样品在70 °C的开炼机中进行混炼制备混炼胶. 将混炼胶在室温条件下静置24 h后, 使用无转子硫化仪测定其硫化特性, 测试条件: 温度143 °C, 时间60 min. 随后, 利用平板硫化机硫化, 成型得到片状样品, 其硫化时间设定为 $(t_{90} + 5)$ min (t_{90} 为正硫化时间). 采用柱状样模具在平板硫化机上硫化制备测量压缩生热所需样品, 硫化时间为 $(t_{90} + 10)$ min.

1.4 测试与表征

1.4.1 本征性能

塑性初值(P_0)和塑性保持率(PRI)按标准GB/T 3517—2022《天然生胶 塑性保持率(PRI)的测定》和GB/T 3510—2006《未硫化胶塑性的测定 快速塑性计法》测试; 门尼黏度ML(1+4) 100 °C按GB/T 1232.1—2016《未硫化橡胶用圆盘剪切黏度计进行测定 第1部分: 门尼黏度的测定》测试; 按GB/T 8088—2008《天然生胶和天然胶乳氮含量的测定 测试氮含量》, GB/T 4498.1—2013《橡胶 灰分的测定 第1部分: 马弗炉法》测试灰分含量; 按GB/T 24131.1—2018《生橡胶 挥发分含量的测定 第1部分: 热辊法和烘箱法》测试挥发分含量. 其中, 门尼黏度、氮含量、灰分含量与挥发分含量进行3次平行实验, 塑性初值与塑性保持率进行5次平行实验, 数据均取中位值.

1.4.2 结构表征

凝胶含量参照ISO17278: 2013 <Rubber, raw natural. Determination of the gel content of technically specified rubber (TSR)>测试, 溶剂为THF, 使用高速冷冻离心机14000 r/min离心后所分离的不溶部分的重量计算, 分离的上清液用1 μm聚四氟乙烯膜过滤后注入GPC测试样品的分子量及其分布, 进行2次平行实验, 数据取平均值.

将3种不同的橡胶样品分别裁切成5 cm立方体放入工业CT扫描仪中,记录X射线穿过样品后的信号强度变化.逐步转动旋转平台,从多个角度收集二维投影图像,最后使用专门软件执行滤波反投影(FBP)重建出样品的三维数字模型,得到样品的工业CT成像图.

用气相色谱法测定样品的脂肪酸含量.将3.0 g样品置于含有55 mL甲醇-甲苯共沸溶剂、1 mL十五烷酸溶液(内标)和0.5 mL浓硫酸(98% w/w)的混合溶液中进行甲酯化反应.在75 °C下维持回流状态,完成脂肪酸甲酯的转化.然后,依次添加10 mL饱和碳酸氢钠溶液与20 mL二氯甲烷,实现溶液的相分离.使用二氯甲烷补充稀释被收集的有机相至50 mL,并通过0.45 μm有机滤膜过滤.最后,将处理好的样品注入气相色谱仪进行分离.仪器软件通过比对标准品与样品的保留时间,并结合峰面积数据,对单个脂肪酸定量分析.

1.4.3 力学性能

常规力学性能:应力-应变曲线、拉伸强度、断裂伸长率及定伸应力依据标准GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》,撕裂强度根据标准GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》,通过拉力试验机测试,拉伸速率为500 mm/min;硬度依据标准GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 压入硬度试验方法 第1部分:邵氏硬度计法(邵尔硬度)》,使用邵氏硬度计进行测定.常规力学性能测试均进行

5次平行实验,数据取中位值.

动态力学性能:依据标准GB/T 1687.3—2016《硫化橡胶 在屈挠试验中温升和耐疲劳性能的测定 第3部分:压缩屈挠试验(恒应变型)》,利用压缩生热仪测量温升和永久变形量,进行3次平行实验,数据取中位值.将样品裁成I型哑铃试样,然后以500 mm/min速率拉伸至100%应变并卸载至零应力;之后逐级拉伸至200%、300%、400%、500%应变,每次拉伸完成后均卸载至零应力,进行应变递增循环拉伸测试.回弹性按照标准GB/T1681—2009《硫化橡胶回弹性的测定》,进行3次平行实验,数据取中位值.

2 结果与讨论

2.1 生胶本征性能

表1所示为生胶样品的本征性能,所有数据的标准差均小于0.9.由表1可知UP-NR和P-NR的门尼黏度和塑性初值无明显差异,DP-NR的门尼黏度与塑性初值都有一定程度的降低,因为干搅处理由于机械剪切力的作用使样品的门尼黏度和塑性初值下降^[10,11].门尼黏度值低的橡胶样品在实际生产中更容易被加工设备剪切和破碎,加工性能较好且有利于降低能耗.3种样品的灰分含量、挥发分含量、氮含量与长链脂肪酸含量无明显差异,说明打包处理与干搅处理都不会影响橡胶恒黏天然橡胶的非胶组分.

2.2 微介观结构

图1所示为3种样品的工业CT成像图,可以明显看出未经过打包处理的UP-NR的孔洞较多

Table 1 Intrinsic properties of samples.

Sample	Mooney viscosity ML (1+4) 100 °C	P_0	PRI (%)	Ash content (%)	Volatile content (%)	Nitrogen content (%)	Long-chain fatty acid content (%)
UP-NR	57.7	29.5	83.1	0.25	0.30	0.42	1.35
P-NR	57.5	29.5	79.7	0.27	0.31	0.43	1.35
DP-NR	48.4	26.5	79.2	0.26	0.30	0.40	1.31

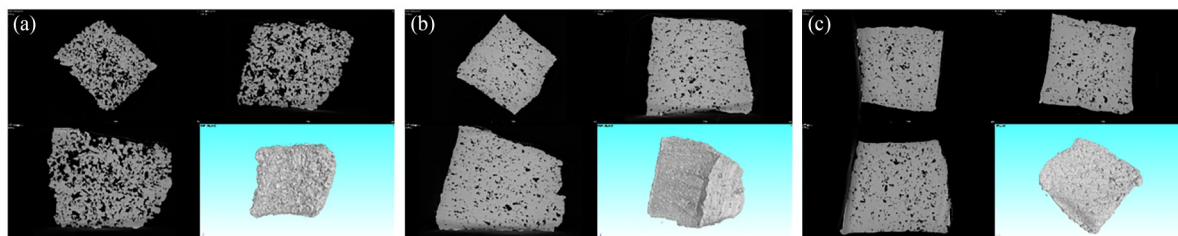


Fig. 1 Industrial CT of samples: (a) UP-NR; (b) P-NR; (c) DP-NR.

且较大, 而经过打包处理的P-NR和DP-NR的孔洞较少且较小, 表明对颗粒胶进行打包处理可以有效减少橡胶内部与空气的接触面积, 则橡胶中的不饱和脂肪酸在自然贮存期间可能不易发生自氧化.

图2为3种样品的凝胶含量数据. UP-NR和P-NR的大凝胶含量及大于 $1\ \mu\text{m}$ 的微凝胶含量无明显差异, 表明打包处理不会影响样品的凝胶含量. DP-NR的大凝胶含量与UP-NR和P-NR相比大幅降低, 但是微凝胶含量却与二者几乎相同, 这是因为干搅处理导致聚合物分子链的无规断裂引起大凝胶发生快速降解, 降解后产物则以微凝胶为主.

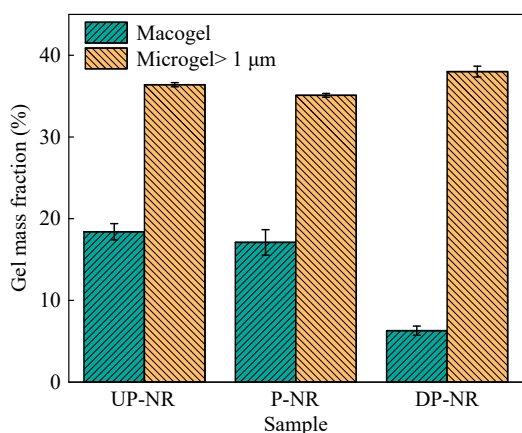


Fig. 2 Gel mass fraction of samples.

表2为样品的重均分子量(M_w), 数均分子量(M_n)和多分散系数(PDI). 可以看出UP-NR和P-NR的 M_w 、 M_n 与PDI没有显著差异, 表明打包处理不会影响样品的分子量. DP-NR与二者相比 M_w 、 M_n 显著下降, PDI略微下降, 这是因为干搅处理施加的机械剪切应力致使NR的分子链发生裂解诱导的断裂, 产生了反应性自由基并被重新结合或被氧稳定, 最终导致NR分子链缩短^[12,13]. 图3为3种橡胶样品的分子量分布图, 3种橡胶样品都呈现典型的双峰分布, UP-NR与P-NR的分子量分布无明显差异, 表明打包处理不会影响样品的峰型与分子量分布. DP-NR的高分子量

Table 2 M_w , M_n and PDI of samples.

Sample	M_w ($\times 10^4$ g/mol)	M_n ($\times 10^4$ g/mol)	PDI
UP-NR	157.9	79.1	2.00
P-NR	150.2	71.5	2.10
DP-NR	115.9	59.6	1.94

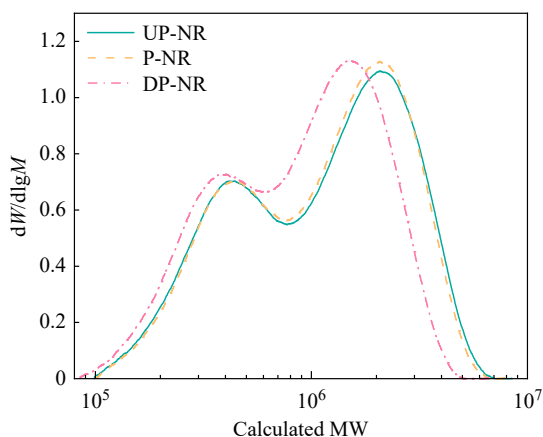


Fig. 3 Molecular weight (MW) distribution of samples.

部分向低分子量部分偏移, 这与NR长分子链在干搅过程中形成的短分子链有关^[14-16].

为了评估不同样品之间的支化程度, 使用每链支化数(m_4 , 假设分支点为四官能团)对其进行定量分析, m_4 与样品的支化程度呈正比关系^[17]. 表3为所有样品在 $MW=4\times 10^6$ g/mol时的 m_4 值. 可见3种样品的 m_4 值并无明显差异, 表明3种样品的支化程度是相同的, 打包处理和干搅处理都不会改变样品的支化程度. 图4为样品的 m_4 随MW的分布图, 3种样品的 m_4 随着MW的增大而线性增大. UP-NR和P-NR在 $MW=6.1\times 10^6$ g/mol处 m_4 达到最大值, 而DP-NR则在 $MW=4.7\times 10^6$ g/mol

Table 3 m_4 values of samples.

Sample	m_4 ($M_w=4\times 10^6$ g/mol)
UP-NR	0.93
P-NR	1.01
DP-NR	0.89

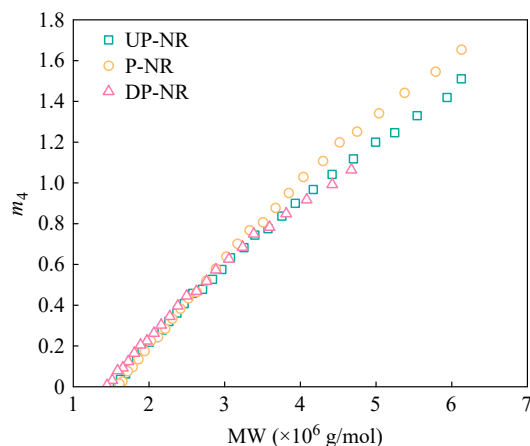


Fig. 4 Distribution plot of branching number per chain versus molecular weight of samples.

处 m_4 达到最大值，这是由于干搅破坏了部分具有支化的高分子链。

2.3 硫化胶性能分析

2.3.1 硫化特性

表4为3种橡胶样品的硫化特性参数，其标准差均小于0.8。图5为样品的硫化曲线。由表4可知，3种样品的焦烧时间、硫化时间和扭矩均无

Table 4 The parameters of cure characteristics of rubber sample.

Sample	t_{10} (min)	t_{90} (min)	M_H (dN·m)	M_L (dN·m)	ΔM (dN·m)
UP-NR	3.80	27.27	4.13	0.89	3.24
P-NR	3.95	28.93	4.09	0.90	3.19
DP-NR	3.75	27.93	4.05	0.88	3.17

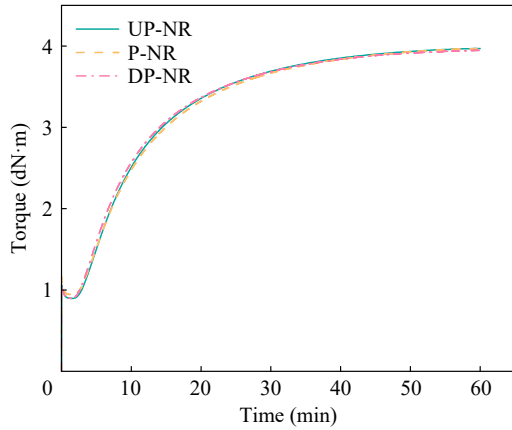


Fig. 5 Cure curves of samples.

明显差异。图5所示3种样品的硫化曲线几乎完全重叠，表明打包处理和干搅处理都不会影响恒黏天然橡胶的硫化特性。

2.3.2 常规力学性能

橡胶样品的应力-应变曲线如图6所示，表5为样品的常规力学性能，数据的标准差均小于0.6。由表5可知，3种样品的断裂伸长率均能达到800%以上，表现出了良好的变形性与柔顺性。UP-NR和P-NR的拉伸强度、定伸应力、撕裂强度和硬度均未表现出明显差异，而DP-NR的综合力学性能较二者略有降低。从图6可知，3种样品的应力-应变曲线几乎重叠，未表现出显著差异，表明打包处理和干搅处理都对恒黏天然橡胶的拉伸性能无显著影响。

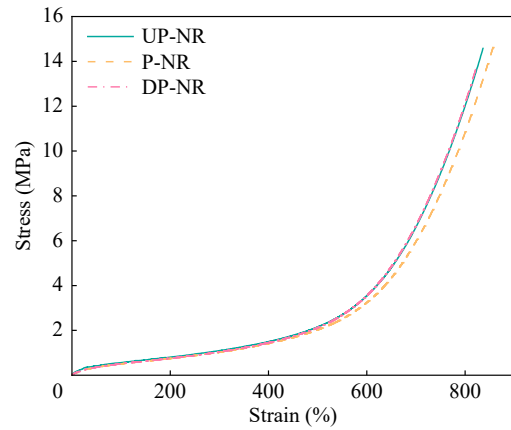


Fig. 6 The stress-strain curves of the vulcanized rubbers.

Table 5 The mechanical properties of the vulcanized rubbers.

Sample	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Modulus at 100% (MPa)	Modulus at 300% (MPa)	Modulus at 500% (MPa)	Tear strength (kN/m)	Hardness (HA)	Resilience (%)
UP-NR	14.60	836.75	0.56	1.09	2.15	21.1	33.0	66.6
P-NR	14.97	861.83	0.50	1.03	2.02	21.3	33.0	67.8
DP-NR	13.81	823.95	0.50	1.04	2.12	21.8	32.5	67.6

为了进一步研究加工工艺对恒黏天然橡胶常规力学性能的影响，利用Mooney-Rivlin方程修正式和管状模型对样品的物理网络、化学交联、有效交联密度和结晶行为进行了分析^[18,19]，结果如图7所示。

$$\sigma_M = \frac{\sigma}{\lambda - \lambda^{-2}} \quad (1)$$

$$f(\lambda) = \frac{2\left(\frac{\beta}{\lambda^2} - \lambda^{-\beta}\right)}{\beta(\lambda^2 - \lambda^{-1})} \quad (2)$$

$$G_c = A_c V_c K_B T N_A \quad (3)$$

$$\left(\frac{1}{\alpha_u}\right)^3 = \frac{2G_c}{3\alpha_m^2 G_e} \quad (4)$$

式中， σ 为应力的值， λ 为延伸比； β 为聚合物网络中约束释放效应的参数，通常指定为1； G_c 为样品的化学交联网络的贡献； G_e 为样品的物理缠结网络的贡献； A_c 为非仿射网络的修正系数，一般取0.67； K_B 为玻尔兹曼常数； T 为绝对温度，取300K； N_A 为阿伏伽德罗常数； α_u 为应变诱导结晶的起始应变点； α_m 为断裂伸长率。

由图7(c)可知3种样品的 G_c 值均高于 G_e 值，

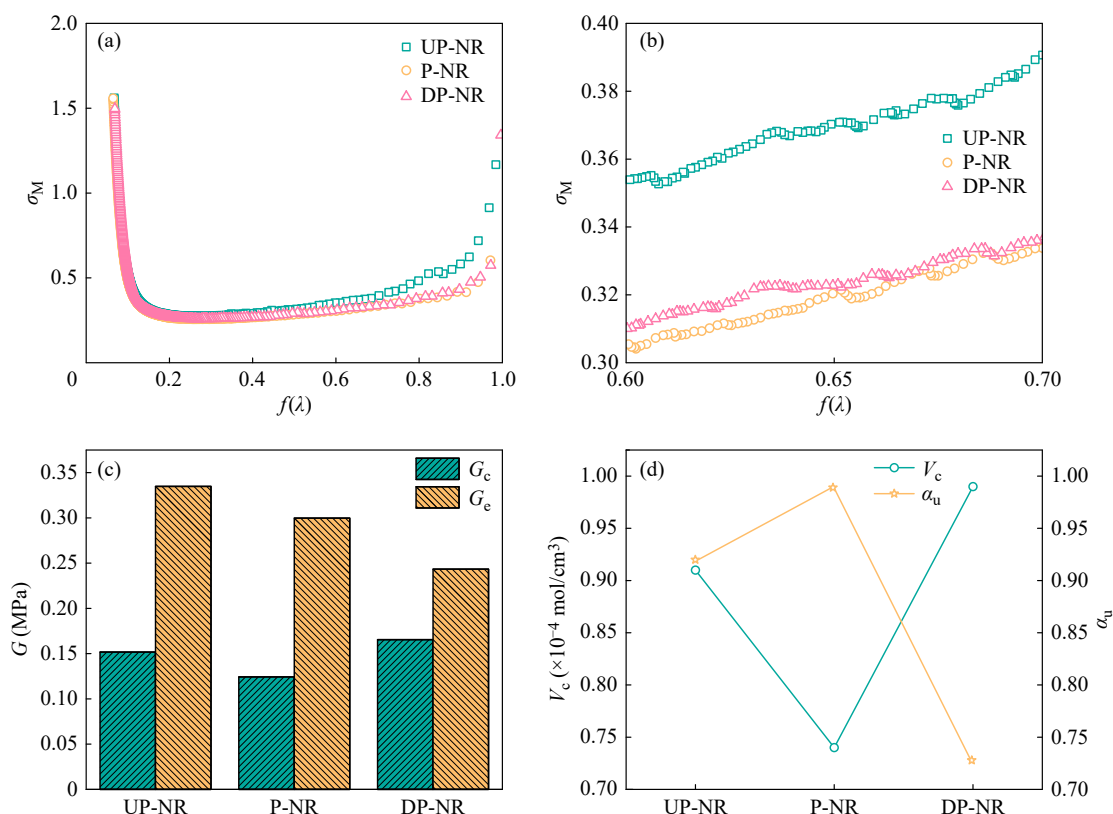


Fig. 7 The calculation results of Mooney-Rivlin equation modified curve and tubular model: (a) $\sigma_M f(\lambda)$ curves; (b) linear fitting of $\sigma_M f(\lambda)$ curves; (c) calculation results of G_c and G_e ; (d) calculation results of V_c and α_u .

表明物理缠结网络的贡献大于化学交联网络。UP-NR和P-NR的 G_c 值和 G_e 值几乎相同,表明打包处理不会影响样品本身的交联网络结构,也不会改变样品的常规力学性能。DP-NR的 G_c 值与UP-NR、P-NR相比无显著差异,但 G_e 值略低,其原因可能为干搅处理破坏了样品的部分交联网络,导致其物理缠结网络的贡献低于UP-NR和P-NR。图7(d)为3种样品的 V_c 和 α_u 的计算结果,可见二者呈负相关关系,NR的高强度和 high 模量来源于其具有独特的应变诱导结晶特性, α_u 越高材料在拉伸过程中越不易发生诱导结晶来抵抗破坏,并对常规力学性能产生不利影响。DP-NR的 α_u 远高于UP-NR和P-NR,表明其在拉伸过程中更容易发生应变诱导结晶来抵抗破坏,这可能是导致其拉伸性能与UP-NR和P-NR无明显差异的原因。拉伸试验、Mooney-Rivlin方程修正式和管状模型的结果表明,对恒黏天然橡胶进行打包处理和干搅处理都不会影响其常规力学性能。

2.3.3 动态力学性能

表6和图8为3种橡胶样品的动态疲劳性能。由表6和图8可知,P-NR和DP-NR的温升与压缩

Table 6 The dynamic mechanical properties of the vulcanized rubbers.

Sample	Temperature rise (°C)	Compression set (%)
UP-NR	26.3	14.32
P-NR	21.0	7.16
DP-NR	20.7	7.60

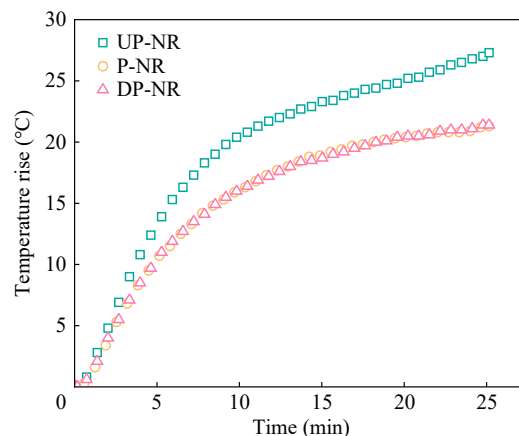


Fig. 8 The compression heat generation curves of the vulcanized rubber.

永久变形无明显差异,UP-NR较二者的温升提高了20.1%,压缩永久变形低了1.2%。由图8可知,

3种样品在5 min以前的压缩生热曲线变化趋势相同,在5 min以后UP-NR的温升急速上升,而P-NR和DP-NR上升趋势较缓且二者重叠,UP-NR表现出了较差的动态力学性能,可能由于其未经打包处理,生胶整体较软且松散,即使在硫化后所表现的动态疲劳性能也不及P-NR与DP-NR.

为了进一步研究加工工艺对恒黏天然橡胶动态力学性能的影响,进行了循环拉伸试验.图9所示为样品的循环拉伸曲线与能量耗散计算结

果,在100%~400%应变下,样品的能量耗散没有明显差异,当应变达到500%时,样品的能量耗散表现为DP-NR > P-NR > UP-NR.由于DP-NR存在较多的短分子链,而这些短分子链在硫化时会提供更多的交联点,交联网络强于P-NR和UP-NR,使其在大应变下可以通过内部网络结构的断裂和重组以耗散能量和抵抗残余应力,从而提高动态力学性能^[20].结果表明,打包和干搅处理会提高恒黏天然橡胶的动态力学性能.

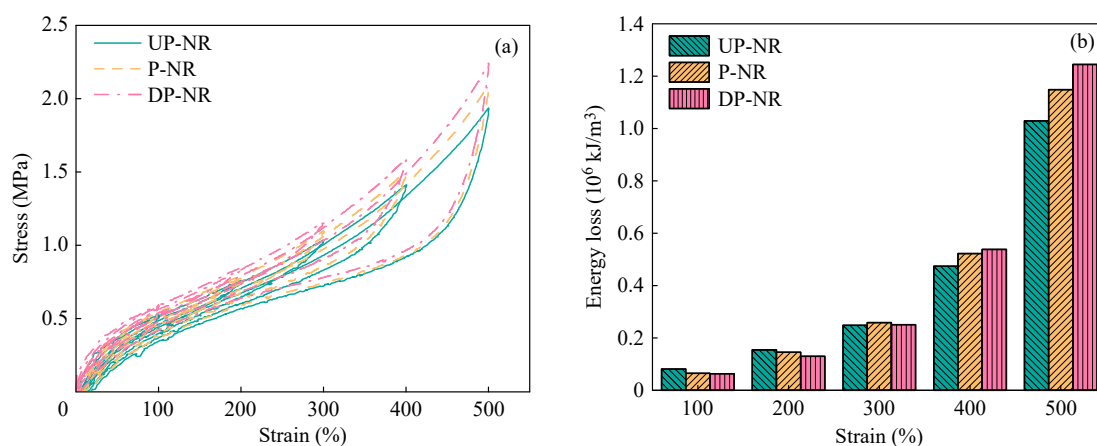


Fig. 9 Results of cyclic tensile tests for the vulcanizates: (a) Strain-increasing cyclic tensile curves; (b) Calculated energy dissipation.

3 结论

通过对恒黏天然橡胶采用3种不同的加工工艺,探究其对恒黏天然橡胶结构与性能的影响,结果表明:打包与干搅处理均不改变恒黏天然橡胶的非胶组分,其中干搅处理因机械剪切力作用会使门尼黏度和塑性初值降低.2种处理方式均可有效减少橡胶内部孔洞并减小孔洞尺寸,有利于长期贮存,打包处理对凝胶含量、分子量及支化程度无明显影响,而干搅处理会造成聚合物分

子链无规断裂,使大凝胶含量、分子量及支化程度下降.同时,打包与干搅处理均不影响恒黏天然橡胶的常规力学性能,且处理后样品的动态力学性能更优.综上,不同的加工工艺会对恒黏天然橡胶的结构与性能产生影响,进而影响其自然贮存稳定性、加工性能及制品性能.其中对恒黏天然橡胶进行干搅打包处理的效果最好,采用此加工工艺有望提高国产恒黏天然橡胶的贮存稳定性与性能,从而解决高性能恒黏天然橡胶依赖进口的问题.

REFERENCES

- 1 Yunyongwattanakorn, J.; Tanaka, Y.; Kawahara, S.; Klinklai, W.; Sakdapipanich, J. Effect of non-rubber components on storage hardening and gel formation of natural rubber during accelerated storage under various conditions. *Rubber Chem. Technol.*, **2003**, 76(5), 1228–1240.
- 2 Yunyongwattanakorn, J.; Sakdapipanich, J. T. Physical property changes in commercial natural rubbers during long term storage. *Rubber Chem. Technol.*, **2006**, 79(1), 72–81.
- 3 卫晋瑶, 郑红裕, 石钰欣. 2024年我国天然橡胶产业形势分析及未来展望. *中国热带农业*, **2025**, (2), 17–22.
- 4 Men, X.; Wang, F.; Chen, G. Q.; Zhang, H. B.; Xian, M. Biosynthesis of natural rubber: current state and perspectives. *Int. J. Mol. Sci.*, **2019**, 20(1), 50.

- 5 崔纪元, 王洪振, 李法德, 渠庆龙, 丁树强, 唐海龙, 辛振祥. 加工工艺对天然橡胶分子结构和性能的影响. 橡胶工业, **2024**, 71(8), 610–615.
- 6 Yu, Y.; Qi, H. M.; Wu, M.; Wang, H. Z.; Zhang, X. Q.; Xin, Z. X. Green modification approach using novel viscosity stabilizer for inhibiting storage hardening of natural rubber. *Polym. Adv. Technol.*, **2025**, 36, e70083.
- 7 Nimpaiboon, A.; Amnuaypornsi, S.; Sakdapipanich, J. T. Obstruction of storage hardening in NR by using polar chemicals. *Rubber Chem. Technol.*, **2016**, 89(2), 358–368.
- 8 张桂梅, 姜士宽, 岩利, 徐荣, 邹建云. 恒粘处理方式对天然橡胶性能的影响. 橡胶工业, **2019**, 66(9), 675–678.
- 9 陆铭, 周景润, 王永伟, 周其彬, 蔡尚脉, 钱江, 陈宏. 恒粘天然橡胶在橡胶轨枕垫中的应用研究. 橡胶工业, **2022**, 69(3), 213–217.
- 10 Ehabe, E. E.; Bonfils, F.; Sainte-Beuve, J.; Collet, A.; Schué, F. High-temperature mastication of raw natural rubber: changes in macrostructure and mesostructure. *Polym. Eng. Sci.*, **2006**, 46(2), 222–227.
- 11 Ehabe, E. E.; Nkeng, G. E.; Collet, A.; Bonfils, F. Relations between high-temperature mastication and Mooney viscosity relaxation in natural rubber. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2009**, 113(5), 2785–2790.
- 12 Pike, M.; Watson, W. F. Mastication of rubber, I. Mechanism of plasticizing by cold mastication. *J. Polym. Sci.*, **1952**, 9(3), 229–251.
- 13 Li, Y. P.; Wang, H. Z.; Li, G. R.; Peng, W. F.; Lin, H. T.; Liao, X. X.; Liao, L. S. Structural evolution of natural rubber during mechanical mastication: effects of molecular weight distribution and constant viscosity treatment. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2025**, 142(45), e57723.
- 14 Kim, C.; Morel, M. H.; Beuve, J. S.; Guilbert, S.; Collet, A.; Bonfils, F. Characterization of natural rubber using size-exclusion chromatography with online multi-angle light scattering. *J. Chromatogr. A*, **2008**, 1213(2), 181–188.
- 15 Bonfils, F.; Doumbia, A.; Char, C.; Beuve, J. S. Evolution in the natural rubber native structure and plasticity retention index from the first tapping of clonal trees. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2005**, 97(3), 903–909.
- 16 Kim, C.; Beuve, J. S.; Guilbert, S.; Bonfils, F. Study of chain branching in natural rubber using size-exclusion chromatography coupled with a multi-angle light scattering detector (SEC-MALS). *Eur. Polym. J.*, **2009**, 45(8), 2249–2259.
- 17 Yun, D. H.; Peng, W. F.; Lin, H. T.; Liao, J. H.; Liao, L. S. Accelerated storage induced structural evolution in natural rubber: a comparative study of two constant viscosity treatment methods. *Polymers*, **2025**, 17(7), 960.
- 18 Huang, C.; Huang, G. S.; Li, S. Q.; Luo, M. C.; Liu, H.; Fu, X.; Qu, W.; Xie, Z. T.; Wu, J. R. Research on architecture and composition of natural network in natural rubber. *Polymer*, **2018**, 154, 90–100.
- 19 王浩志, 李玉攀, 李高荣, 廖小雪, 廖禄生. 两个典型橡胶树品种制备烟片胶的结构与性能研究. 高分子通报, **2025**, 38(3), 496–503.
- 20 何思敏, 张福全, 陈松, 谷丰收, 赵添琪, 廖禄生, 廖小雪. 大小橡胶粒子对比对天然橡胶力学性能的影响. 高分子材料科学与工程, **2022**, 38(5), 24–31.

Research Article

Effects of Different Post-processing Treatments on the Structure and Properties of Constant-viscosity Natural Rubber

De-fan Zeng¹, Wen-feng Peng², Gao-rong Li², Yu-pan Li², Fu-quan Zhang², Xiao-xue Liao^{1*},
Lu-sheng Liao^{2*}, Jian-he Liao^{1,3}, Zhong-jun Dai³

⁽¹⁾College of Materials Science and Engineering, Hainan University, Haikou 570288)

⁽²⁾Institute of Agro-products Processing Science and Technology, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences;
Hainan Provincial Key Laboratory of Natural Rubber Processing, Zhanjiang 524002)

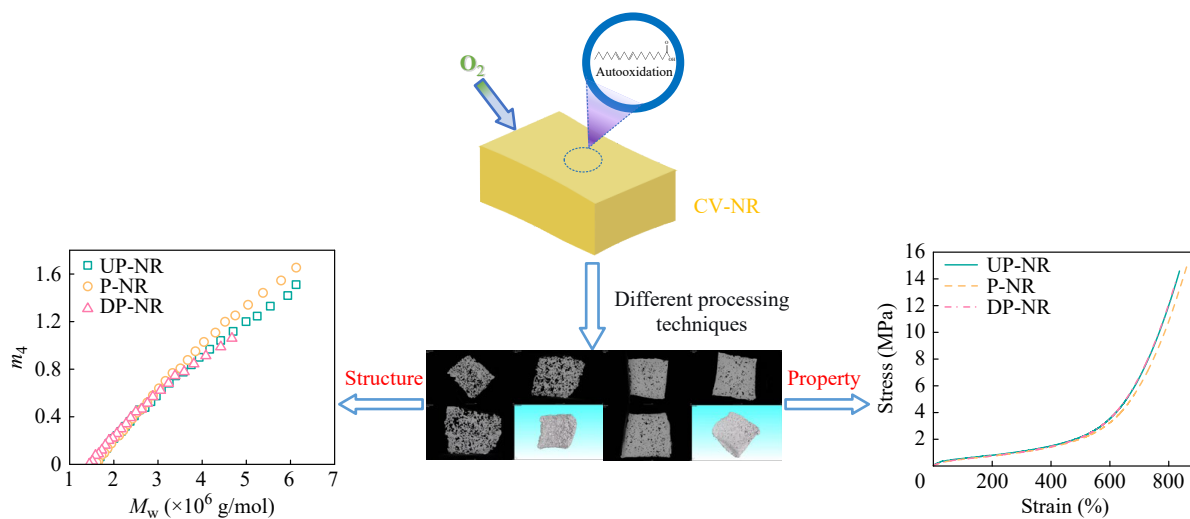
⁽³⁾Yunnan Hesheng Rubber Technology Co., Ltd. Xishuangbanna 666100)

Abstract High-end damping sector of China relies heavily on imported constant-viscosity natural rubber (CV-NR) products. Differences in processing technology between domestic and imported CV-NR lead to the poor storage

* Corresponding authors: Xiao-xue Liao, E-mail: liaoxx26@163.com

Lu-sheng Liao, E-mail: lsliao@catas.cn

stability of domestic CV-NR, which in turn affects its structure and properties. In this study, three distinct post-processing approaches, namely non-baling, baling, and dry-mixed baling, were applied to the CV-NR. The intrinsic properties, micro-mesoscopic structure, and mechanical properties of vulcanizates were characterized to investigate the effects of different processing techniques on the structure and properties of CV-NR. The results demonstrated that the baling treatment exerted no significant influence on the intrinsic properties and micro-mesoscopic structure of CV-NR. In contrast, dry-mixed baling treatment reduced the Mooney viscosity, plasticity initial value, macrogel content, molecular weight, and branching degree. Furthermore, both baling and dry-mixed baling treatments showed negligible effects on the conventional mechanical properties of CV-NR, whereas the dry-mixed baling treatment imparted superior dynamic mechanical properties to CV-NR.



Keywords Constant-viscosity natural rubber; Processing technique; Micro-mesoscopic structure; Mechanical properties