

· 研究论文 ·

评价天然橡胶综合性能的关键参数及其机制

连绍雄 张俊祺 朱勇 谢正田* 吴锦荣*

(四川大学高分子科学与工程学院 先进高分子材料全国重点实验室 成都 610065)

摘要 天然橡胶(NR)是我国关键的战略资源, 然而其性能波动问题给特种轮胎等高端产品的稳定制备带来挑战, 因此寻找可以反映NR综合性能的关键参数进而实现对高性能NR的快速评价在NR的高端应用有着重要意义. 本研究探究了不同产地及牌号NR的分子量及其分布以及微观结构组成, 并通过力学性能测试、耐老化测试以及耐磨性与耐疲劳性测试来评价不同NR的综合性能, 最后通过相关性分析揭示了表征NR综合性能的关键参数. 结果表明, 断裂韧性硫化NR的多项关键性能呈正相关关系, 鉴于橡胶服役失效的本质源于内部裂纹的失稳扩展, 而断裂韧性本身表征材料抑制裂纹失稳扩展的能力, 因此将断裂韧性作为表征NR综合性能的关键敏感性参数. 本研究阐明了NR性能差异的内在机制, 为高端领域用NR的快速评价、科学选材及工艺优化提供了理论依据, 对提升国产NR的质量稳定性与竞争力具有指导意义.

关键词 天然橡胶; 微观组成; 综合性能; 关键参数

引用: 连绍雄, 张俊祺, 朱勇, 谢正田, 吴锦荣. 评价天然橡胶综合性能的关键参数及其机制. 高分子学报, 2026, 57(5), 1108–1119.

Citation: Lian, S. X.; Zhang, J. Q.; Zhu, Y.; Xie, Z. T.; Wu, J. R. Key parameters for the comprehensive service performance of natural rubber. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), 2026, 57(5), 1108–1119.

天然橡胶(NR)作为国家战略物资, 凭借其卓越的综合性能在航空航天、国防军工、民生医疗等领域发挥着至关重要的作用^[1]. 近年来, 随着高端装备制造业的快速发展, 我国对高性能天然橡胶(NR)年需求量屡破新高. 我国《国家自然科学基金“十四五”发展规划》也将“高性能工程用天然橡胶材料”列为材料科学领域重点研究方向, 充分彰显了NR极高的战略价值. 然而NR生胶性能受生物合成特性的影响, 其分子结构与胶树品系、树龄、产地地理坐标、割胶制度及生产工艺等因素存在显著关联^[2–4]. 这些复杂的原材料差异导致高性能NR的稳定制备缺乏明确依据, 为精准筛选高性能NR带来了巨大挑战, 尤

其是苛刻工况环境对材料的筛选要求更为严格, 若产品在服役过程中失效将会导致严重后果. 例如2000年7月25日, 法航协和式飞机的起落架轮胎在起飞时发生爆胎, 随后引起飞机坠毁, 机上109人全部遇难^[5]. 特种车辆轮胎也面临类似的极端工况考验, 在非铺装路面行驶时, 轮胎必须具备优异的抗穿刺能力和安全性, 即使遭遇爆胎等严重损伤, 仍能维持一定机动能力实现紧急撤离^[6]. 鉴于特种轮胎等高端应用领域的极端服役要求, 需要对不同产地与牌号NR的综合性能进行快速可靠地评价, 以保障产品性能的一致性与稳定性.

目前学界已有研究工作可以为NR性能的评

“高分子复合材料与自修复材料专辑”特约论文; 2025-12-23收稿, 2026-01-13录用, 2026-03-06网络出版.

基金项目: 国家重点研发计划(项目号 2022YFD2301202)、国家自然科学基金(基金号 52173058, 52403072)、四川省自然科学基金(基金号 2024NSFSC0173)和四川省科技计划项目(项目号 2023YFS0015).

*通信联系人, E-mail: zt-xie@scu.edu.cn; wujinrong@scu.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.25303; CSTR: 32057.14.GFZXB.2026.7554

价研究提供理论依据和启发. Kawahara等^[7]发现NR生产流程中的干燥过程会影响NR橡胶链构型结构, 进而影响NR的机械性能. Sakdapipanich等^[8]发现储存时的湿度环境差异对储存硬化起着重要作用, 高湿度环境能有效阻止储存硬化过程. 我们先前的研究工作通过对比不同工艺制得NR的结构与性能, 发现烟片胶含有更高的非胶组分以及凝胶含量, 因而具有更优异的机械性能^[9]. 然而, 系统评价不同产地与牌号NR的综合性能需耗费大量时间和精力, 难以在橡胶工业中推广应用. 如果能够通过对不同NR的微观组成和宏观性能进行全面研究而得到一个相关敏感参数作为NR综合性能的快速评价指标, 将有助于高效地筛选出综合性能优异的NR材料, 进而有助于提升NR批次间性能稳定性.

因此, 本研究系统地评价了不同产地及牌号的NR生胶关键物性如分子量和分子量分布、凝胶含量、非胶组分含量、湿强度以及硫化胶的力学强度、韧性、耐磨性及耐疲劳性等综合性能. 最后通过相关性分析, 发现断裂韧性可以作为表征NR综合性能的关键敏感参数, 为高端领域用NR综合性能的快速评价及优化提供了理论依据.

1 实验部分

1.1 实验原料

实验所用国产与进口NR干胶分别由云南广垦橡胶集团和中国热带植物研究所提供. 硫化体系组分, 包括硫磺(S)、氧化锌(ZnO)、硬脂酸、促进剂CZ及防老剂4010NA, 均由四川海大橡胶集团有限公司提供. 橡胶补强填料炭黑N330与N774由上海立升实业有限公司供应. 实验涉及的其他化学试剂均为分析纯级别.

1.2 样品制备

NR生胶薄膜: 将不同产地及牌号的NR干胶溶解于甲苯溶剂中, 待完全溶解后, 将溶液倾倒入玻璃表面皿, 于鼓风烘箱中以40℃干燥48 h.

NR硫化胶: 采用开炼机混炼工艺, 将不同产地及牌号的NR干胶与表1所列硫化配方中的助剂混合均匀. 混炼胶停放隔夜后, 转移至平板硫化机, 在143℃、10 MPa条件下模压硫化13 min (t_{90}).

NR/CB复合材料: 采用开炼机混炼工艺, 将

Table 1 Vulcanization formula of NR.

Ingredient	Amount ^a (phr)
NR	100
Stearic acid	2
ZnO	5
Sulfur	2
Accelerator CZ ^b	1
Antioxidant 4010 ^c	1

^a Parts by weight per hundred parts rubber; ^b *N*-cyclohexylbenzothiazole-2-sulphenamide; ^c *N*-cyclohexyl-N0-phenyl-pphenylenediamine.

不同产地及牌号的NR干胶与表1所列硫化配方中的助剂混合均匀, 然后补强填料炭黑混入, 具体为: 每100克干胶添加28份炭黑N330与12份炭黑N774 (即N330: 28 phr, N774: 12 phr). 随后同样停放隔夜, 并在平板硫化机中以143℃、10 MPa的条件模压硫化13 min.

1.3 测试与表征

1.3.1 非胶组分分析

N、P元素作为蛋白质和磷脂的特征元素, 使用元素分析仪(CARLO ERBA 1106, Italian)测定各产地及牌号NR生胶样品中的氮(N)和磷(P)元素含量, 以表征样品非胶组分中蛋白质和磷脂含量.

1.3.2 分子量及其分布

采用配备差示折光检测器和交联聚苯乙烯凝胶色谱柱的凝胶渗透色谱仪(GPC, HLC-8320GPC, TOSOH, Japan)测定各NR生胶样品的分子量及其分布. 以四氢呋喃(THF, HPLC级)为流动相, 流速0.6 mL/min, 柱温(40.0±0.1)℃. 测试前, 将样品溶解于THF (浓度0.05 g/mL), 并用0.45 μm滤膜过滤.

1.3.3 凝胶含量

分别称取1 g (m_0)各产地及牌号NR干胶, 溶解于100 mL甲苯中. 溶液避光静置1周后, 离心分离溶胶与凝胶组分. 凝胶部分经40℃真空干燥至恒重后称量为 m_g (g), 凝胶质量分数(ω_{gel} , %)采用下式计算得出:

$$\omega_{gel} (\%) = (m_g / m_0) \times 100\% \quad (1)$$

1.3.4 力学性能

采用Instron-5567万能力学试验机(拉伸速率: 500 mm/min)测定各产地及牌号NR生胶、硫化胶及NR/CB复合材料的拉伸性能和抗直角

撕裂强度. 撕裂强度按下式计算:

$$T_s = \frac{F}{d} \quad (2)$$

其中, T_s 为抗直角撕裂强度, 单位为kN/m; F 为最大载荷, 单位为N; d 为样品的厚度, 单位为mm.

1.3.5 断裂韧性

采用 Instron-5567 万能材料试验机(拉伸速率 6 mm/min)测试不同产地/牌号 NR 生胶、硫化胶及 NR/CB 复合材料的断裂韧性. 将宽 6 mm 的试样中心预制 1 mm 缺口, 测定其断裂应变 λ_c . 同规格无缺口试样在相同速率下被拉伸至 λ_c . 最后基于 Green-Smith 方法计算断裂韧性:

$$F_t = \frac{6WC}{\sqrt{\lambda_c}} \quad (3)$$

其中, F_t 为断裂韧性, 单位为kJ/m²; W 为不带缺口样品在 λ_c 下的断裂能, 单位为MJ/m²; C 为缺口深度, 单位为mm; λ_c 为带缺口样品的断裂应变.

1.3.6 耐老化性能

将不同产地及牌号的 NR 硫化胶试样置于 100 °C 热氧老化箱中开展老化实验. 在设定的老化时间点取样, 并采用与 1.3.5 节中相同的拉伸测试方法, 表征其力学性能随老化时间的演变.

1.3.7 耐疲劳性能

在 Instron E10000 试验机上, 以位移控制模式(正弦波形)测试不同产地/牌号 NR 的疲劳性能. 圆柱试样尺寸: 直径 26 mm、高度 13 mm. 试样首先预压缩 30% 应变, 接着进行频率 5 Hz、振幅 ± 1.5 mm 的循环加载. 记录最大载荷 A 随循环次数的变化, 直至 50 万次结束. 动刚度定义为载荷振幅与位移振幅之比.

1.3.8 耐磨性性能

采用 AT150DIN 磨耗仪(北京瑞达宇辰仪器有限公司)测试耐磨性. 圆柱试样(直径 16 mm, 高度 15.5 mm)经预磨处理后, 在室温下进行 40 m 行程的旋转磨耗试验. 每组样品进行 3 次平行实验. 精确称量并记录预磨后质量(m_0)及试验后质量(m_1). 最终, 根据公式(4)计算相对体积磨耗量(ΔV_{rel}), 并依据公式(5)计算耐磨指数 ARI (abrasion resistance index, %):

$$\Delta V_{rel} = \frac{150 \times (m_{0,t} - m_{1,t})}{\rho_t (m_{0,s} - m_{1,s})} \times 100\% \quad (4)$$

$$ARI = \frac{V_s}{V_t} \times 100\% \quad (5)$$

其中, $m_{0,t}$ 和 $m_{1,t}$ 及 $m_{0,s}$ 和 $m_{1,s}$ 分别表示实验胶(tested sample)和标准胶(standard sample)磨损前后的质量(g); ρ_t 和 ρ_s 分别表示实验胶和标准胶的密度(g/cm³); V_t 和 V_s 分别表示实验胶和标准胶的磨耗体积(mm³).

1.3.9 综合性能归一化方法

采用的归一化方法具体如下: 对于数值越大性能越好的指标, 首先, 找出该性能指标在所有样品中的最大值 X_{max} . 然后, 将每个样品的该性能实测值 X_i 与 X_{max} 相除, 得到其归一化值 Y_i :

$$Y_i = \frac{X_i}{X_{max}} \quad (6)$$

此时, Y_i 的取值范围为(0, 1]. $Y_i=1$ 代表该样品在此性能上达到最佳, 数值越接近 1, 性能越优.

对于数值越小性能越好的指标, 则采用倒数归一化或差值归一化, 找出该性能指标在所有样品中的最小值 X_{min} . 计算归一化值 Y_i 为:

$$Y_i = \frac{X_{min}}{X_i} \quad (7)$$

此方法也保证 Y_i 在(0, 1]范围内, 且 1 为最佳.

2 结果与讨论

2.1 不同产地及牌号 NR 生胶的结构与性能

首先通过对不同产地及牌号 NR 的微观结构进行探究, 然后系统性地比较不同胶种间关键性能的差异, 最后通过相关性分析以获得影响 NR 综合性能的关键敏感参数. 为了获得具有代表性的研究结果, 选取了 9 种 NR 生胶样品, 涵盖不同产地及牌号: 国产部分包括海南产和云南产的 5 号标准胶(Hainan SCR5 以及 Yunnan SCR5)、海南产 10 号标准胶(Hainan SCR10); 进口部分则包含越南 3L 标胶 (SVR3L)、泰国 10 号及 20 号标胶 (STR10, STR20)、马来西亚 10 号标胶 (SMR10)、马来西亚 1 号烟胶(SMR-RSS1#)以及印度尼西亚 1 号烟胶(SIR-RSS1#). 首先采用 GPC 测定了不同 NR 生胶的分子量及其分布 (结果如图 1). 结果表明, 不同 NR 样品均展现出较宽的分子量分布, 但分布特征存在显著差异. 例如样品 STR10、STR20、SVR3L 及 Hainan SCR10 呈现出明显的双峰分布趋势, 即在主峰低分子量区域出现明显的肩峰, 而其他样品呈现出单峰分布的特征. 这

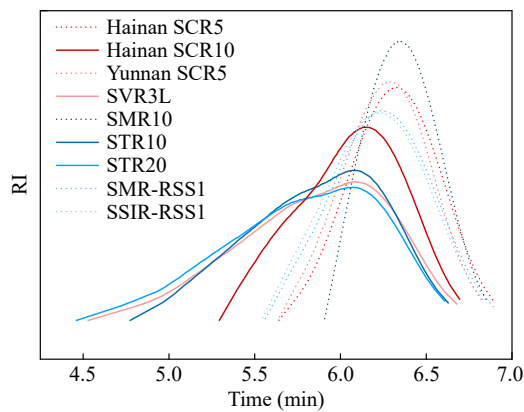


Fig. 1 The molecular weight distribution of NR raw rubber from different producing areas and brands.

可能与NR的非胶组分有关, 研究表明, 非胶组分中磷脂在NR网络结构中可以起到支化点的作用, 使得NR线性橡胶链间通过氢键或离子键作用形成大分子量的支化分子结构, 因此对于非胶组分含量更多的胶种而言, 其重均分子量更大, 分子量分布更倾向于单峰分布^[10].

进一步, 分析了不同胶种的蛋白质和磷脂等非胶组分含量. 氮、磷元素作为蛋白质和磷脂的特征元素, 通过测定其含量可以反映胶料中的蛋白质和磷脂含量. 结果表明不同胶种间非胶组分含量存在显著差异(表2), 如SMR10、SMR-RSS1#等具有较高的蛋白质和磷脂含量, 而Hainan SCR10的非胶组分含量相对较低. 这印证了上述不同NR之间分子量分布差异可能与非胶组分密切相关的结论. 进一步对比不同加工工艺所得胶料的非胶组分含量发现, 烟胶片(SMR-RSS1#、SIR-RSS1#)的非胶组分含量显著高于标准胶(SCR、SMR10等). 这一差异源于其独特工艺: 烟胶一般由胶乳稀释后加酸凝固、压片, 再经过烟熏干燥, 此过程引入的有机酸及酚类物质可抑制微生物活性, 有效减少储存期间非胶组分的生物降解, 从而保留更多的非胶组分^[11,12]. 研究表明, NR中凝胶网络的形成与非胶组分含量密切相关^[13-15]. 在储存过程中, 非胶组分通过促使分子间交联导致凝胶化, 进而提高NR的门尼黏度, 即表现为典型的储存硬化现象. 为探究其内在关联, 进一步测试了不同胶种的凝胶含量. 结果表明, SMR-RSS1#样品凝胶含量最高(13.6%), 这可能与较高的非胶组分含量有关, 而非胶组分相对较低的Hainan SCR5和Hainan SCR10其凝胶含量也更低, 说明NR的凝胶含量的在一定

Table 2 Basic physical properties of NR raw rubber.

Sample	M_n (10^4 g/mol)	PDI	ω_{gel} (%)	ω_N (%)	ω_P (%)
Hainan SCR5	176.2	1.400	6.9	0.427	0.121
Hainan SCR10	229.3	1.56	5.4	0.476	0.136
Yunnan SCR5	158.5	1.377	12.4	0.430	0.14
SVR3L	143.2	2.66	7.6	0.522	0.256
STR10	153.3	2.22	7.0	0.586	0.226
STR20	106.5	2.53	10.4	0.416	0.182
SMR-RSS1#	166.4	1.500	13.6	0.727	0.215
SIR-RSS1#	135.2	1.497	8.5	0.705	0.246
SMR10	207.7	1.240	12.7	0.641	0.238

程度上与非胶成分含量相关. 但值得注意的是, Yunnan SCR5、STR20等样品并没有表现出严格的凝胶含量与非胶组分含量间的高低对应关系, 这种差异可能与制胶工艺、储存环境等因素相关. 这也说明, 橡胶的凝胶含量并非受非胶组分含量这一单一因素决定.

为研究不同NR的力学性能差异, 采用单轴拉伸试验评价不同产地及牌号NR生胶的拉伸性能, 测试结果如图2(a)所示. 所有样品均展现出典型的橡胶拉伸形变行为, 其应力-应变曲线呈现显著的应力硬化特征, 该现象源于NR的应变诱导结晶行为(SIC), 在高拉伸形变下NR分子链取向结晶进而有效增强力学性能. 进一步对比发现(图2(b)), SMR-RSS1#、SIR-RSS1#、Hainan SCR10及SMR10样品表现出更高的湿强度. 结合表2可知, 这些样品相对较高的分子量、非胶组分含量及凝胶含量可能是其拥有更优异湿强度的关键原因.

为系统全面地解析何种结构是NR生胶力学性能的关键影响因素, 本研究选取NR凝胶含量、分子量、非胶组分含量及湿强度进行归一化处理, 通过相关性分析NR微观组成与湿强度之间的联系及影响, 结果如图3所示. 正如前文所述, NR生胶力学性能受分子量、凝胶含量及非胶组分含量等多种因素影响. 例如湿强度最高的SMR-RSS1#, 其非胶组分和凝胶含量都较高. 研究表明, 非胶组分可以作为物理交联与橡胶分子链形成天然网络, 从而显著提升NR的湿强度^[16-18]. 此外, 天然网络还可以通过促进SIC行为进而提高NR的力学性能^[19,20]. 因此, 非胶组分含量是影响NR湿强度的关键因素之一, 高的非

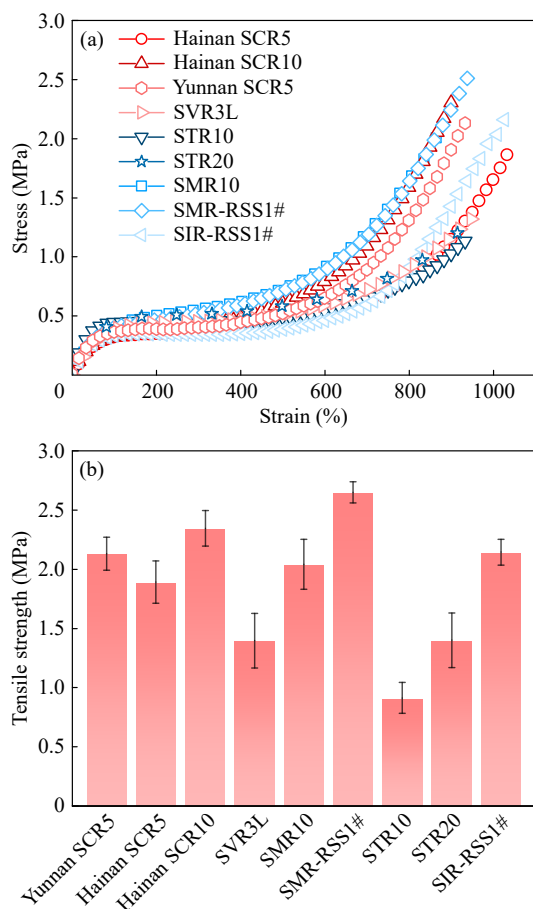


Fig. 2 The mechanical properties of NR raw rubber from different producing areas and brands. (a) The strain-stress curves of NR raw rubbers; (b) The tensile strength of NR raw rubber.

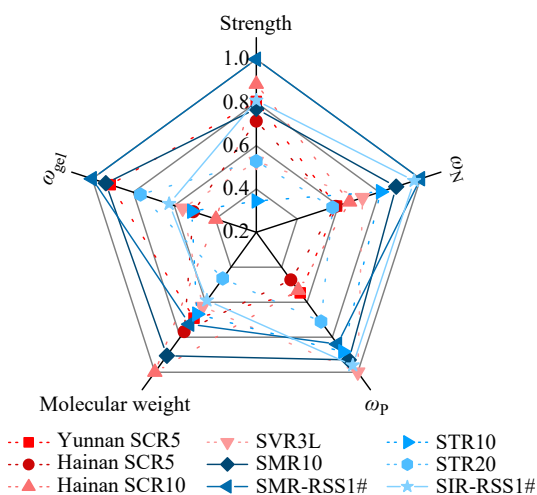


Fig. 3 The influence factors for the mechanical properties of NR raw rubber.

胶组分含量可以一定程度上赋予NR更好的性能.值得注意的是,STR10的非胶组分含量高于Hainan SCR5和Hainan SCR10,但STR10湿强度

却不及后两者,这可能是因为Hainan SCR10和Hainan SCR5具有较高的分子量.这也说明NR的湿强度受多种因素(如凝胶结构、分子量分布、交联网络等)共同影响.

2.2 不同产地及牌号NR硫化胶的力学性能

为对比不同NR硫化后的机械性能差异,通过单轴拉伸机对不同NR硫化胶进行测试,结果如图4所示.不同产地及牌号的NR硫化后均具有较好的力学性能,但烟胶片在强度、模量及定伸应力等指标上普遍优于标准胶,其中SMR-RSS1#综合表现最优,拉伸强度达22 MPa,断裂伸长率超过850%.上述现象可能与烟胶片含有更高的非胶组分含量有关,非胶组分可能通过与橡胶分子链间的物理相互作用形成可逆的物理交联点,这类物理网络有助于耗散能量,可能对改善NR力学性能有所贡献^[9].但值得注意的是,SIR-RSS1#的力学性能较低,而Yunnan SCR5又具有较好的力学性能,这与非胶组分含量无法建立严格的高低对应关系,说明硫化胶的力学行为不仅仅受非胶组分单一因素所影响,还可能与凝胶含量等其他因素有关.

橡胶制品在实际复杂工况下的长效服役性能,很大程度上取决于其抵抗撕裂破坏的能力.本研究系统评估了不同来源NR硫化胶的抗撕裂性能及断裂韧性,结果如图5所示.从图5(b)中可以清晰地观察到,不同产地及牌号样品间的抗直角撕裂性能存在显著差异.值得注意的是,马来西亚产胶种SMR10与SMR-RSS1#在该项性能上表现突出,其撕裂强度均接近40 kN/m.为进一步表征材料的抗裂纹扩展能力,通过缺口拉伸试验测定了断裂韧性.数据显示,烟胶片SIR-RSS1#和SMR-RSS1#的断裂韧性值较高,约达50 kJ/m²,而我国云南生产的Yunnan SCR5也表现出相当的断裂韧性水平.NR优异的断裂韧性可归因于内部的非胶组分和凝胶组分,由于非胶组分与凝胶组分在NR中形成不均匀网络,在受到荷载时有助于避免应力集中而延缓断裂扩展.总体而言,不同来源NR硫化胶的抗撕裂能力和断裂韧性呈现出明显的差异性,相比于标准胶而言,烟胶由于在加工过程中保留了更多的非胶组分而具有更优异的抗撕裂强度和断裂韧性.

2.3 不同产地及牌号NR硫化胶的耐老化性能

NR中包含有大量不饱和双键结构,使其在

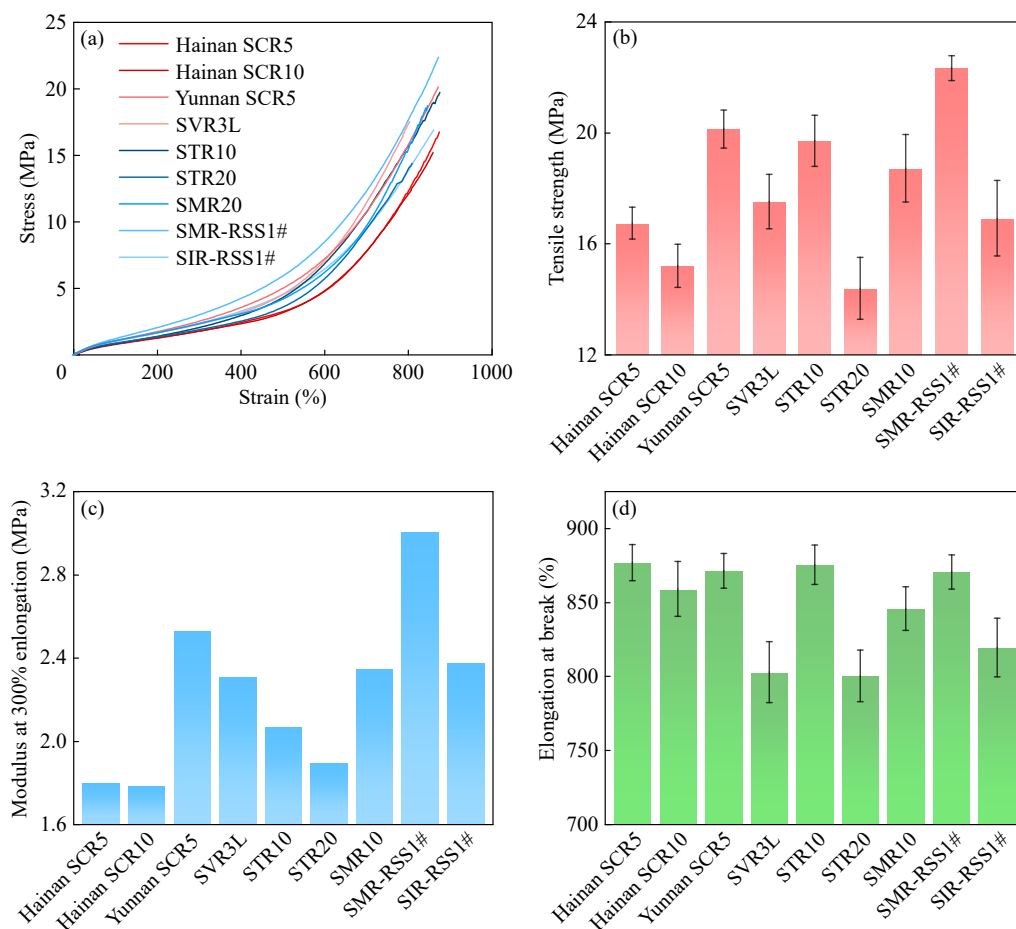


Fig. 4 The mechanical properties of vulcanized NR from different producing areas and brands. (a) The strain-stress curves of vulcanized NR; (b-d) The tensile strength, modulus at 300% elongation and elongation at break of vulcanized NR.

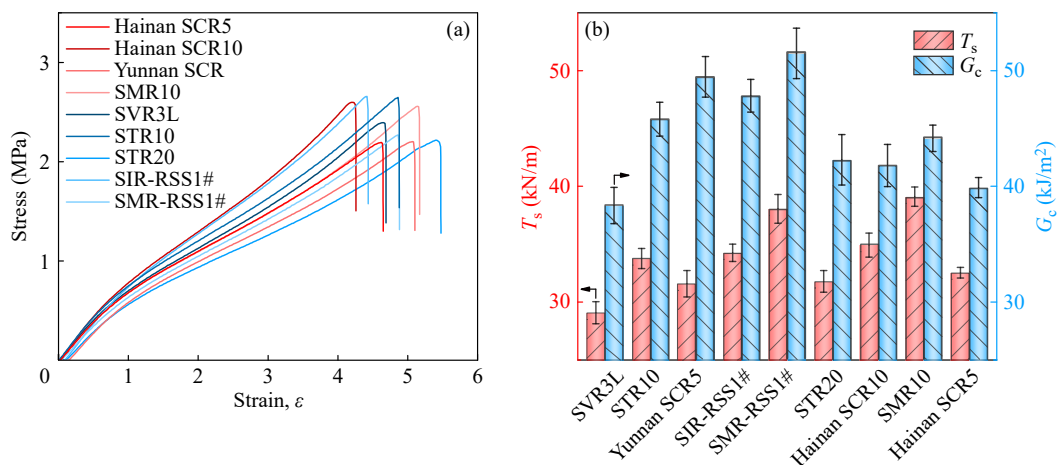


Fig. 5 Tear resistance of vulcanized NR from different producing areas and brands. (a) Stress-strain curves for the right angle tear resistance of vulcanized NR; (b) The right angle tear strength and fracture toughness of vulcanized NR.

使用过程中会在氧气和高温的条件下逐渐发生老化而丧失使用性能, 因此需对不同胶种的耐老化性能进行考察, 结果如图6所示. 经过48 h空气热氧老化后, 所有NR硫化胶的强度和断裂伸长

率均显著降低. 天然橡胶生胶的耐老化受多种因素调控, 包括制作工艺、非胶组分等, 比如烟胶加工过程引入的有机酸/酚类物质有利于NR的耐老化性^[21,22], 而非胶组分如蛋白质等也可以作为

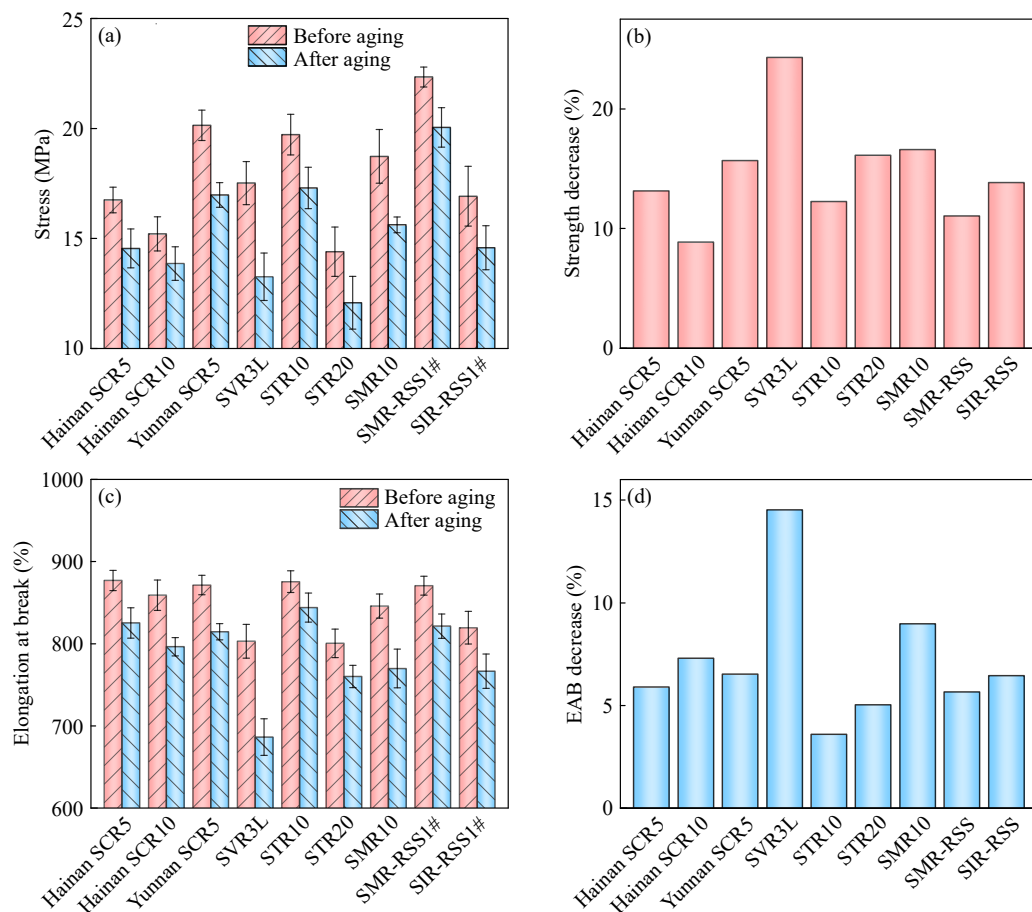


Fig. 6 The aging resistance of vulcanized NR from different producing areas and brands. (a, b) The mechanical strength change and decrease ratio before and after aging; (c, d) The elongation at break change and decrease ratio before and after aging.

NR的内源性防老剂延缓其老化^[23,24].从结果来看,除了SVR3L之外,其余胶种间的耐老化性能差异不明显,这可能是因为硫化胶的耐老化性能主要由硫化助剂中的耐老化剂所贡献,而NR中微观组份以及加工工艺带来的外源性物质对于硫化胶整体耐老化性能的贡献相对微弱.

2.4 NR硫化胶复合材料的耐磨性及耐疲劳性

在实际应用工况中,橡胶高端产品如航空轮胎胎面胶对耐磨性要求极高,因此对不同胶种的耐磨性评价至关重要.为了提高NR的耐磨性,轮胎行业常采用炭黑补强提升NR性能.本研究通过DIN磨耗仪测定各产地NR/CB复合材料的磨损行为,以标准参照胶为基准计算各胶种的相对磨损体积(ΔV_{rel})和耐磨指数(ARI), ΔV_{rel} 越小,ARI越大,表征材料抗磨损能力越强.结果表明(图7),烟胶片整体展现更优的耐磨特性,其中SIR-RSS1#与SMR-RSS1#表现尤为突出,国产胶中Yunnan SCR5的抗磨损性能相对优异.橡胶

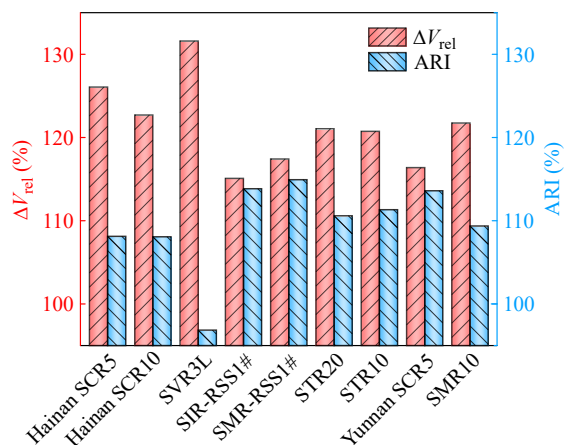


Fig. 7 Wear resistance for vulcanized NR from different producing areas and brands.

磨耗是一个复杂的过程.在摩擦力的作用下材料磨面产生微裂纹、裂纹扩展导致橡胶撕裂进而产生磨屑并从本体脱落,因此,材料的抗变形能力越强,其耐磨性通常越好.在磨损过程中,橡胶的拉伸强度、弹性模量、交联网络密度及硬度等

关键性能都会对其抗磨损性能产生显著影响^[25-27]. 因此SMR-RSS1#等具有优异力学性能的NR/CB复合材料展现出卓越的耐磨表现.

进一步, 采用循环压缩实验来评估不同产地及牌号NR硫化胶的耐疲劳特性. 试样首先被压缩至设定预应变, 随后在该应变水平下施加固定振幅的周期性压缩载荷, 通过监测动态刚度随循环次数的演变规律来表征材料的抗疲劳性能. 结果表明(图8(a)), 所有样品在加载初期均呈现显著的动态刚度衰减, 且衰减速率随循环进行逐步趋缓. 将各样品刚度数据进行归一化处理后发现(如图8(b)), 在50万次循环压缩过程中, 所有NR试样均未发生疲劳(动刚度下降到初始值的80%), 充分证实了NR固有的优异耐疲劳特性. 然而, 不同产地及牌号的耐疲劳性仍然表现出较明显的差异, 其中SMR-RSS1#的耐疲劳性最优, 经过50万次的循环压缩后, 其动刚度下降率仅

为5%左右, 而耐疲劳性最差的Hainan SCR5的动刚度下降了接近15%. 总体而言, 烟胶整体耐疲劳性能优于标准胶, 且进口NR的耐疲劳性均明显优于国产NR. 原因在于烟胶具有更高的非胶组分含量, 构成的非均匀网络在受循环应力荷载下可有效地耗散循环荷载能量.

2.5 NR硫化胶复合材料综合性能的敏感性参数分析

为科学系统地评价NR优异性能的关键影响参数, 通过1.3.9节所述归一化方法, 以综合性能最优的NR样品为基准, 对所有样品进行归一化处理, 归一化参数越接近于1表示该性能越优异. 将各样品归一化的性能数据作图, 得到图9所示的雷达图, 图中各轴向的延伸程度直观反映了NR各项性能的优劣, 整体轮廓越大表明综合性能越优异. 可以看出, SMR-RSS1#的综合性能最优, SIR-RSS1#、SMR10和STR10的综合性能也较好. 国产胶中, Yunnan SCR5标胶综合性能表现最好. 为揭示可表征NR综合服役性能的关键参数, 基于图9对各样品综合性能归一化的性能进行相互线性关系拟合, 通过线性拟合程度来探究特定性能与其余性能的关联程度, 结果如图10所示. 采用皮尔逊相关系数(r)评估变量间的线性相关程度, r 值不受单位影响, 其绝对值越接近1表明两变量线性相关性越强. 结果表明NR的断裂韧性(F_t)与其他性能间的相关系数 r 更高, F_t 高的NR样品, 其拉伸强度、耐疲劳性、耐磨性以及抗撕裂性均较好, 经过综合验证, F_t 高的NR确实具有优异的综合性能, 说明 F_t 可有效反

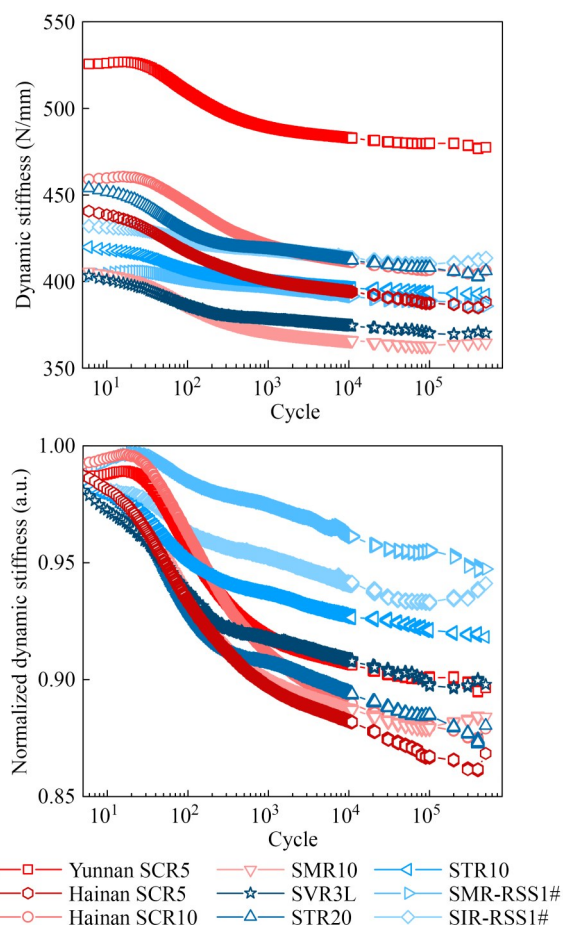


Fig. 8 Fatigue resistance of vulcanized NR from different producing areas and brands. (a) The variation of dynamic stiffness as the function of cycle numbers; (b) The variation of fatigue resistance at the function of cycle numbers.

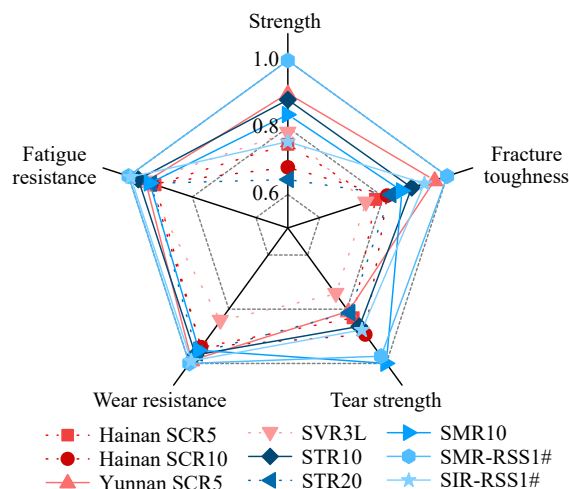


Fig. 9 The comprehensive mechanical properties of NR from different producing areas and brands.

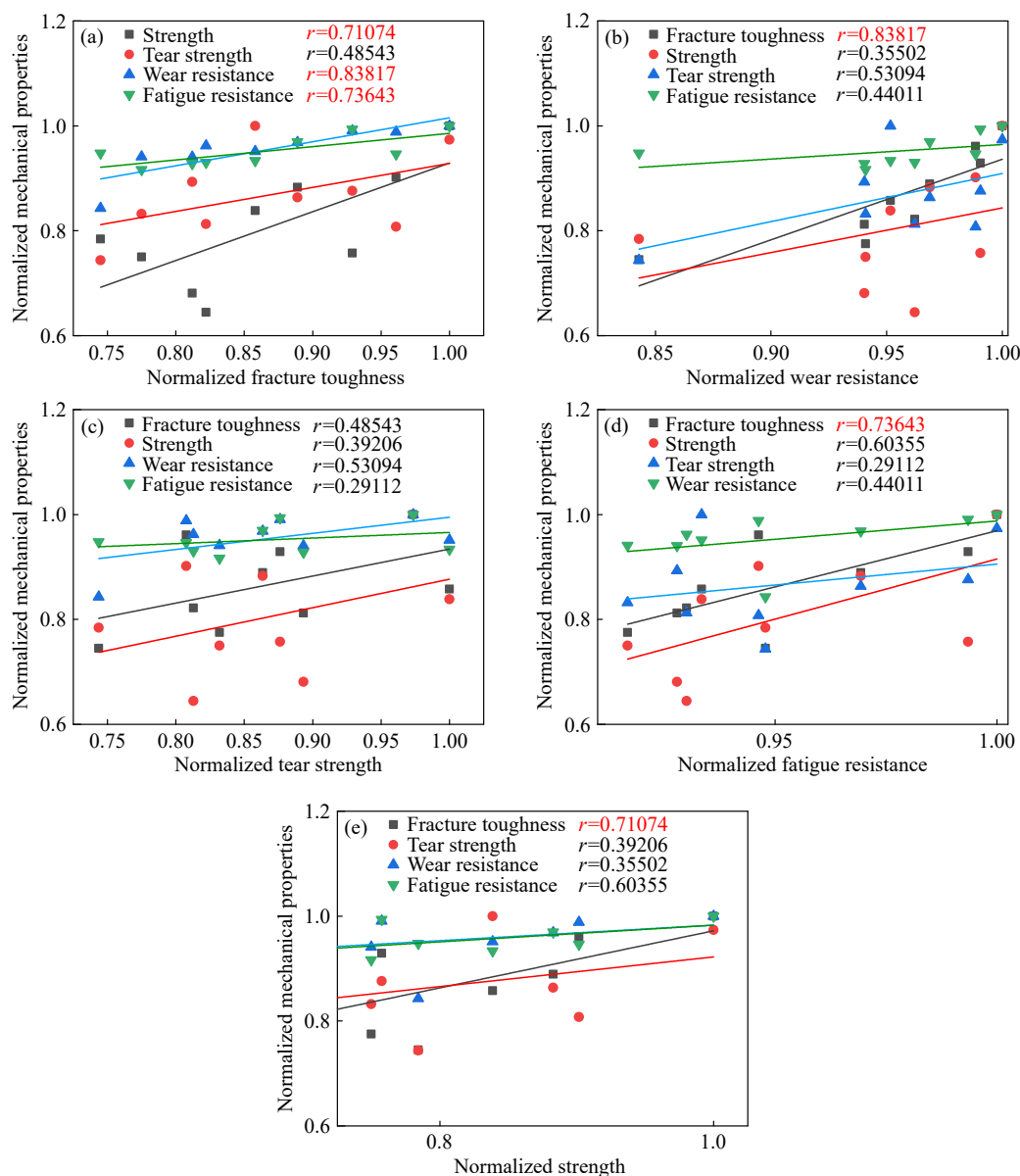


Fig. 10 The relationship between individual performance and comprehensive mechanical properties of NR from different producing areas and brands. (a) Normalized fracture toughness; (b) Normalized wear resistance; (c) Normalized tear strength; (d) Normalized fatigue resistance; (e) Normalized strength.

映综合性能的优劣. 因此, 基于此关联规律, 可将断裂韧性可作为评价NR综合性能的关键敏感性指标. 橡胶材料在实际服役中的失效行为, 本质源于内部裂纹的不可控扩展. 在拉伸过程中, 当裂纹尺寸一定时, 材料应变达到临界应变后裂纹便会迅速扩展导致材料断裂, 此时材料吸收的能量或者外界做的功即为断裂韧性. 更高的断裂韧性意味着更大的临界应变需求和更高的能量需求, 表明材料抵抗失效的能力更强, 材料的力学性能、耐疲劳性能和耐磨性能等综合性能均得以提升. 因此将断裂韧性作为评价NR综合性能的

敏感性参数具有可靠性以及科学性, 通过测定断裂韧性可快速评价NR的综合性能, 有助于高效、科学、可靠地筛选高性能NR材料, 为我国高端领域用NR的快速评价提供创新思路.

3 结论

系统比较了不同产地、牌号NR的微观组成及关键性能指标(包括强度、韧性、抗撕裂性、断裂韧性、耐磨性及耐疲劳性等动静态力学性能). 发现不同来源样品的分子量分布特征、凝胶含量以及非胶组分含量存在显著差异, 而这些微

观组分的差异对于NR生胶和硫化胶性能有较大影响。此外,烟胶的综合性能普遍优于标准胶,这归因于烟胶独特的制备工艺保留了更多的非胶组分,形成了更强的天然网络结构。通过对NR综合性能的相关性分析,发现断裂韧性高的NR同时具备更优异的力学强度、耐磨性及耐疲劳性等

综合性能。断裂韧性作为表征材料抑制裂纹扩展能力的参数,其与橡胶材料服役失效的本质过程密切相关,基于上述规律,提出将断裂韧性作为快速评价NR综合性能的关键敏感性参数,为我国高端领域用NR的快速评价及优化提供新思路。

REFERENCES

- 1 彭政,钟杰平,廖双泉.天然橡胶改性研究进展.高分子通报,2014,(5),41-48.
- 2 Phadke, A. A.; Bhowmick, A. K.; De, S. K. Effect of cryoground rubber on properties of NR. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1986**, 32(3), 4063-4074.
- 3 Rao, D. V. K. N.; Jessy, M. D. Impact of effective soil volume on growth and yield of rubber (*Hevea brasiliensis*). *Geoderma*, **2007**, 141(3-4), 332-340.
- 4 Salisu, M. A.; Daud, N. W.; Ahmad, I. Influence of fertilizer rates and soil series on growth performance of natural rubber (*Hevea brasiliensis*) latex timber clones. *Aust. J. Crop Sci.*, **2013**, 7, 1998-2004.
- 5 王松威,关伟平.全球航空轮胎业现状与发展趋势.轮胎工业,2009,29(11),643-648.
- 6 蔡庆,熊伟,韩成勇,李文东,李福军,阙元元,赵敏.特种车辆轮胎的发展概况.轮胎工业,2021,41(11),661-666.
- 7 Thuong, N. T.; Yamamoto, Y.; Nghia, P. T.; Kawahara, S. Analysis of damage in commercial natural rubber through NMR spectroscopy. *Polym. Degrad. Stabil.*, **2016**, 123, 155-161.
- 8 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.
- 9 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. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2024**, 42(4), 457-467.
- 10 Qu, W.; Zhu, Y.; Huang, G. S.; Huang, C.; Luo, M. C.; Zheng, J. Study of molecular weight and chain branching architectures of natural rubber. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2016**, 133(40), 43975.
- 11 McMahan, C.; Kostyal, D.; Lhamo, D.; Cornish, K. Protein influences on guayule and *Hevea* natural rubber sol and gel. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2015**, 132(23), 42051.
- 12 McMahan, C.; Lhamo, D. Study of amino acid modifiers in guayule natural rubber. *Rubber Chem. Technol.*, **2015**, 88(2), 310-323.
- 13 Thuong, N. T.; Yamamoto, O.; Nghia, P. T.; Cornish, K.; Kawahara, S. Effect of naturally occurring crosslinking junctions on green strength of natural rubber. *Polym. Adv. Technol.*, **2017**, 28(3), 303-311.
- 14 Rojruthai, P.; Kantaram, T.; Sakdapipanich, J. Impact of non-rubber components on the branching structure and the accelerated storage hardening in *Hevea* rubber. *J. Rubber Res.*, **2020**, 23(4), 353-364.
- 15 Promhuad, K.; Prasopdee, T.; Smitthipong, W. Effect of natural extract from waste corn meal on stabilization of natural rubber. *SPE Polym.*, **2021**, 2(3), 172-178.
- 16 Liu, H.; Huang, G. S.; Wei, L. Y.; Zeng, J.; Fu, X.; Huang, C.; Wu, J. R. Inhomogeneous natural network promoting strain-induced crystallization: a mesoscale model of natural rubber. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2019**, 37(11), 1142-1151.
- 17 Zhou, Y. B.; Kosugi, K.; Yamamoto, Y.; Kawahara, S. Effect of non-rubber components on the mechanical properties of natural rubber. *Polym. Adv. Technol.*, **2017**, 28(2), 159-165.
- 18 Chaikumpollert, O.; Yamamoto, Y.; Suchiva, K.; Kawahara, S. Protein-free natural rubber. *Colloid Polym. Sci.*, **2012**, 290(4), 331-338.
- 19 Kawahara, S.; Ruangdech, J.; Isono, Y.; Hikosaka, M.; Tanaka, Y. Effects of nonrubber components on the crystallization behavior of natural rubber. *J. Macromol. Sci. Part B*, **2003**, 42(3-4), 761-771.
- 20 Kawahara, S.; Kakubo, T.; Nishiyama, N.; Tanaka, Y.; Isono, Y.; Sakdapipanich, J. T. Crystallization behavior and strength of natural rubber: skim rubber, deproteinized natural rubber, and pale crepe. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2000**, 78(8), 1510-1516.

- 21 Hastings, J. D. The effect of the conditions of drying on the aging properties of sheet rubber. *Rubber Chem. Technol.*, **1936**, 9(4), 545–550.
- 22 赵鑫, 张昊, 孙泉, 景玉龙, 江美娟, 杨敬亭, 杜明欣. 不同产地天然橡胶本征特性与性能对比. *合成橡胶工业*, **2024**, 47(4), 319–322.
- 23 Scott, J. R. Purified natural rubbers. mechanical aging, hygroscopic, and electrical properties of the vulcanizate. *Rubber Chem. Technol.*, **1948**, 21(3), 711–726.
- 24 Wei, Y. C.; Xie, W. Y.; He, M. F.; Zhu, D.; Liu, S.; Zhang, L.; Liao, S. Q. The role of non-rubber components acting as endogenous antioxidants on thermal-oxidative aging behavior of natural rubber. *Polym. Test.*, **2022**, 111, 107614.
- 25 Muratoglu, O. K.; O'Connor, D. O.; Bragdon, C. R.; Delaney, J.; Jasty, M.; Harris, W. H.; Merrill, E.; Venugopalan, P. Gradient crosslinking of UHMWPE using irradiation in molten state for total joint arthroplasty. *Biomaterials*, **2002**, 23(3), 717–724.
- 26 Affatato, S.; Bracco, P.; Costa, L.; Villa, T.; Quaglini, V.; Toni, A. *In vitro* wear performance of standard, crosslinked, and vitamin-E-blended UHMWPE. *J. Biomed. Mater. Res. Part A*, **2012**, 100A(3), 554–560.
- 27 Uchiyama, Y.; Iwai, T.; Amino, N.; Shimosaka, K. Effect of crosslink density and mechanical properties on the wear of silica-filled styrene-butadiene rubbers. *World Tribology Congress III*, Washington, D.C., **2008**, 93–94.

Research Article

Key Parameters for the Comprehensive Service Performance of Natural Rubber

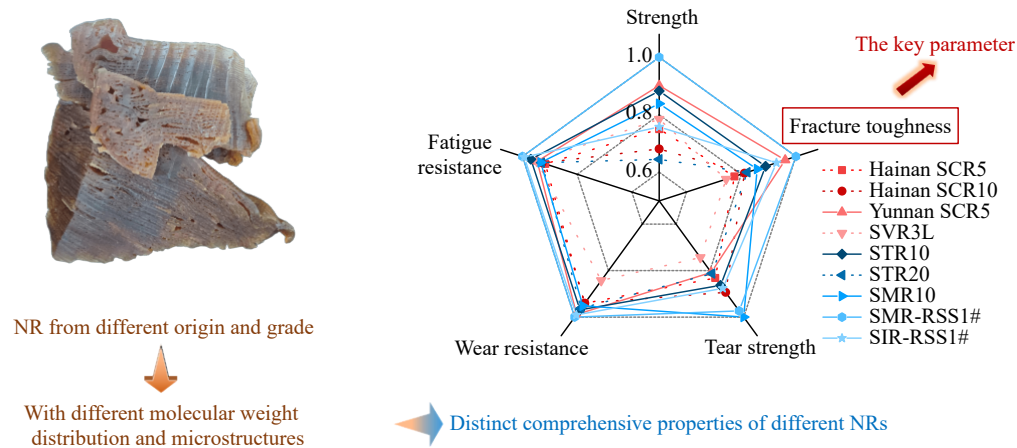
Shao-xiong Lian, Jun-qi Zhang, Yong Zhu, Zheng-tian Xie*, Jin-rong Wu*

(College of Polymer Science and Engineering, National Key Laboratory of Advanced Polymer Materials, Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract Natural rubber (NR), as a critical strategic resource, is indispensable in high-end applications due to its exceptional properties. However, performance fluctuations arising from variations in geographical origin, grade, and processing techniques pose challenges to the stable production of high-performance products like specialty tires. Therefore, identifying key parameters that reflect the comprehensive performance of NR, enabling rapid evaluation of high-performance NR, is crucial for its high-end applications. In this work, we investigated the molecular weight, molecular weight distribution, and microstructure composition of NR from different origins and grades. The comprehensive performance of various NR samples was evaluated through mechanical property testing, aging resistance testing, as well as abrasion resistance and fatigue resistance testing. Finally, correlation analysis was employed to identify key parameters representing the overall performance of NR. The results indicated that fracture toughness exhibited a positive correlation with multiple key properties of vulcanized NR. Given that the fundamental failure mechanism of rubber in service stems from the unstable propagation of internal cracks, and fracture toughness intrinsically characterizes a material's ability to resist unstable crack propagation, fracture toughness was proposed as the key sensitivity parameter for characterizing the comprehensive performance of NR. This work elucidates the intrinsic mechanisms underlying NR performance variations. It provides a theoretical foundation for the rapid evaluation, scientific material selection, and process optimization of NR for high-end applications. The findings offer significant guidance for enhancing the quality consistency and competitiveness of domestically produced NR.

* Corresponding authors: Zheng-tian Xie, E-mail: zt-xie@scu.edu.cn

Jin-rong Wu, E-mail: wujinrong@scu.edu.cn



Keywords Natural rubber; Microstructural composition; Comprehensive properties; Key parameter