

非胶组分对天然橡胶结构与性能影响关系研究进展

鲍柯旭¹, 傅镭臻¹, 韩冬礼^{1,2}, 李瑞昀³, 鄢一凡³, 董益阳⁴, 刘佳蕙⁵, 张继川^{1,2*}

(1. 北京化工大学材料科学与工程学院先进弹性体研究中心, 北京 100029; 2. 弹性体材料节能和
资源化教育部工程研究中心, 北京 100029; 3. 化工行业生产力促进中心, 北京 100723;
4. 北京化工大学生命科学与技术学院, 北京 100029; 5. 北京大学化学与分子工程学院
分析仪器中心, 北京 100871)

摘要:天然橡胶中存在约 3 wt%~7 wt%的非胶组分, 这些非胶组分中的蛋白质、磷脂及金属离子通过氢键/离子键等弱价键将天然橡胶的线性分子链结构连接成超分子网络聚集态结构, 进而使天然橡胶具有应变诱导结晶、切变模量自恢复性以及金属良好的粘接性等优异性能, 广泛应用于航空轮胎、工程轮胎、坦克负重轮、空气弹簧等极端服役工况领域, 至今不可被合成顺式-1,4-聚异戊二烯橡胶(简称异戊橡胶)所替代。本文首次以非胶组分对于天然橡胶超分子网络聚集态结构的构建以及结构对于性能的影响关系为主线, 概述了非胶组分的种类、含量及检测方法, 总结了非胶组分在形成天然橡胶超分子网络聚集态结构中所起的作用, 阐明了天然橡胶超分子网络聚集态结构与优异性能之间的关系, 并展望了未来的研究方向。

关键词:天然橡胶; 非胶组分; 蛋白质; 磷脂; 超聚态结构

引言

天然橡胶(natural rubber, NR)由巴西三叶橡胶树等产胶植物在体内生物合成, 主要成分是高分子量的顺式-1,4-聚异戊二烯化合物^[1~4]。作为四大基础工业原料之一, 天然橡胶在国民经济和国防军工等领域发挥着不可替代的作用^[5]。天然橡胶主要以胶乳形式存在于巴西三叶橡胶树茎部的乳管中, 通过割胶采集后经酸凝、压片、干燥、塑炼、混炼和硫化等工艺后, 可被制成能带来经济效益的工业用品, 因此天然橡胶被誉为“植物分泌的黄金”^[6,7]。

合成顺式-1,4-聚异戊二烯橡胶(*cis*-1,4-polyisoprene, IR)与天然橡胶结构最为接近, 可以在某些领域替代天然橡胶, 但是在一些特殊领域如矿山轮胎、工程轮胎、载重轮胎、航空轮胎、减隔振器、坦克负重轮等极端工况服役制品, 仍必须使用天然橡胶^[8,9]。这是因为天然橡胶具有异戊橡胶所不具备的独特性能: 一是天然橡胶在经过剪切加工之后, 在端基处通过非胶组分形成的氢键等弱价键可逐渐发生耦合, 使得停放后混炼胶的模量增加; 二是在子午线轮胎制造过程中, 由于极性非胶组分的存在, 天然橡胶与钢丝帘线粘接更牢, 粘接性能更好; 三是应变诱导结晶的性能赋予其智能材料的特性, 即该软则软, 该硬则硬。比如飞机轮胎着陆时, 由高速冲击产生的大变形会使轮胎发生取向结晶, 动态模量由 MPa 增大到 GPa, 增大 1000 倍, 静态杨氏模量由 MPa 增大到百 MPa, 增大 2 个数量级。因此由天然橡胶制造的飞机轮胎可以完全抵抗由着陆导致的巨大冲击, 而当飞机着陆, 平稳运行后, 应变恢复, 结晶消失, 轮胎恢复高弹性, 使飞机的运行平稳舒适^[10]。

挖掘天然橡胶独特性能背后的机理: 一是应变诱导结晶, 二是天然橡胶与金属优异粘接性能, 三是天

10. 14028/j. cnki. 1003-3726. 2022. 11. 004
收稿: 2021-09-03; 修回: 2022-04-02;
基金项目: 国家重点研发计划(2019YFF0302004), 中国科学院战略性先导 C 类项目(XDC06010102)资助项目;
作者简介: 鲍柯旭(1997-), 女, 河北省邯郸市人, 在读硕士研究生, 主要从事非胶组分的检测及对天然橡胶结构与性能研究;
* 通讯联系人: 张继川, 副研究员, 主要从事天然橡胶的基础研究工作以及杜仲胶、蒲公英橡胶等第二天然橡胶产业化前期的基础研究。E-mail: dandelion@mail. buct. edu. cn.

然橡胶经塑炼、混炼等剪切加工之后的模量自恢复性。即为何天然橡胶具备这些性能,而异戊橡胶没有,受到了来自世界各国科学家们的关注^[11~13]。起初人们将原因归结为异戊橡胶较低的顺式-1,4-结构含量与立构规整度,然而提高这两者含量后,异戊橡胶仍不具备以上三个性能^[14]。随着研究深入,人们发现天然橡胶中存在的非胶组分参与了天然橡胶分子结构和聚集态结构的构建,该结构是天然橡胶独特性能的来源。自此以后,非胶组分对天然橡胶分子结构、聚集态结构构建作用及结构与性能之间关系的报道层出不穷^[12,15~17]。但是在众多文献中尤其是国内文献,鲜有将有关天然橡胶成分、结构与性能关系的科技报道进行梳理、凝练、归纳、总结的综述性文献,人们不能够充分了解天然橡胶领域的最新知识体系。故本文以成分、结构与性能为主线,首次将近二十年来国内外相关研究进行综述,希望能给读者带来一定思考与启发。

1 天然胶乳中的非胶组分的测定及性质

类似牛奶状乳白色的天然胶乳中含有多种尺度的物质,包括:埃米到纳米尺度的非胶组分如无机盐、小分子碳水化合物、脂类、蛋白质等;微米尺度的细胞器如橡胶粒子、线粒体、以及黄色体等^[18~20],如图 1 所示。在这些多尺度物质中,埃/纳米尺度的蛋白质、磷脂以及橡胶烃等物质构成了平均 300 纳米尺度的橡胶粒子,在外界条件发生变化如胶乳中的水蒸发或者 pH 降低,橡胶粒子会相互聚集,进而破裂融合,并依靠蛋白质、磷脂等非胶组分的作用形成具有超分子网络聚集态结构的固态天然橡胶(厘米/分米尺度)。该固态天然橡胶凭借优异的性能被应用到以飞机轮胎为代表的橡胶制品中(米尺度),进而构成了天然橡胶多尺度多层次结构的表现形式,如图 2 横坐标所示。此外图 2 中还展示出天然橡胶由分子生物学、细胞生物学、生物化学向材料科学与工程跨越的交叉学科特性。说明单靠材料科学与工程这门学科无法解决天然橡胶的结构与性能之间关系的机理,如图 2 纵坐标所示。在本文中,由于涉及多种尺度天然橡胶的表现形式,为以示区分,将固态天然橡胶默认为天然橡胶。

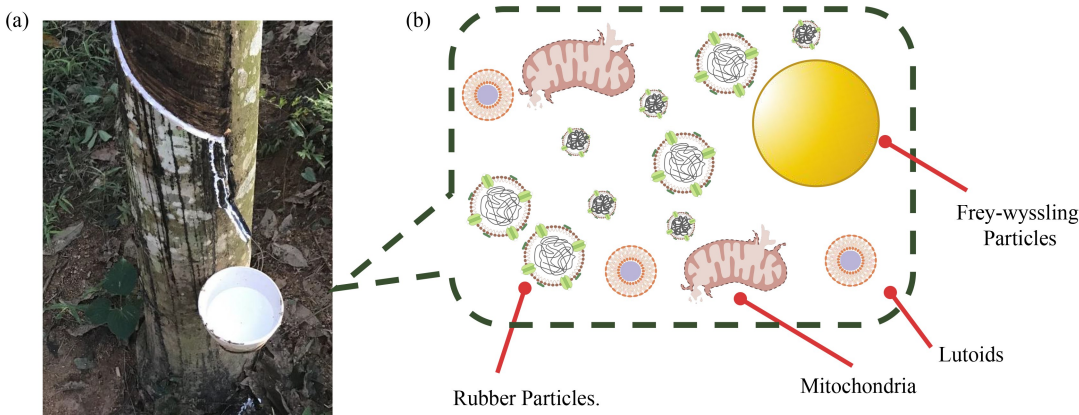


图 1 (a) 云南西双版纳的天然橡胶树; (b) 胶乳的微观示意图^[18]

Figure 1 (a) *Hevea brasiliensis* tree in Xishuangbanna, Yunnan province;
(b) Schematic view of the latex at the mesoscale^[18]

1.1 蛋白质

新鲜胶乳含有约 1.5% W/V 的蛋白质,存在于橡胶粒子、C-乳清以及黄色体中。进一步完善胶乳中蛋白质种类的鉴定研究,可以帮助人们揭示蛋白质参与并调节植物生物合成橡胶、切口自愈合、抵御病原体以及抗逆性等机制,故众多学者不断改进提取胶乳中蛋白质的方法以及开发高分辨率的仪器来更新天然胶乳中蛋白质组学方面的内容。比如,Wang 等^[21]改进了苯酚提取胶乳中蛋白质的方法,采用二维凝胶电泳结合质谱的分析手段,测定出橡胶粒子表面共 538 种蛋白质,乳清中存在 1358 种蛋白质以及黄色体中存在 385 种蛋白质。Habib 等^[22]采用分馏系统 GELFREE 8100 分离胶乳中的蛋白质,并采用液相

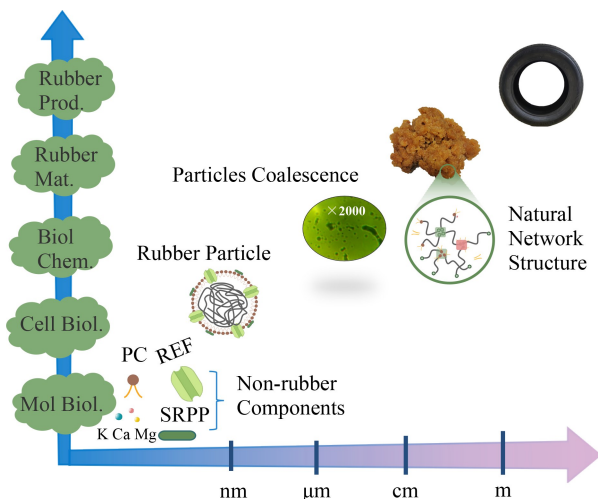


图 2 天然橡胶的多尺度多层次结构表现形式

Figure 2 Structural schematic with multi-scale and multi-level of NR

色谱与质谱联用的方式鉴定胶乳中的蛋白质,种类可达 1839 种。

在众多被人发掘出来的蛋白质中,有几类蛋白质被重点关注,例如:橡胶延伸因子(rubber elongation factor, REF),分子量 14.6 kDa,是大橡胶粒子表面的结合蛋白,橡胶小颗粒蛋白(small rubber particle protein, SRPP),分子量 22~23 kDa,是小橡胶粒子表面的结合蛋白,二者是构建橡胶粒子外膜的主要物质并和植物合成橡胶的机制密切相关^[23,24];α 球蛋白^[18],分子量 1 kDa,存在于 C-乳清当中,起着稳定橡胶粒子结构的功能;HLL 蛋白质^[25],分子量 40 kDa,存在于 C-乳清当中,可以促使橡胶粒子凝聚;β-1,3-葡聚糖酶^[26],分子量 34~36 kDa,存在于 B-乳清当中,有助于植物抵抗真菌和病原体入侵;另外国际免疫学联合会天然胶乳中检测出的 13 种致敏蛋白,比如 Hevein b 系列蛋白等^[24]。上述研究虽然取得了一定进展,然而在蛋白质组学定量研究方面存在不足,例如问题 1:大量研究集中在比较了不同生长状态和不同生长方式之间胶乳蛋白质含量的相对高低,但是确定某种蛋白质含量及生理功能的文献较少,比如 Havanapan 等^[27]的研究虽然比较了易感染真菌型(RRIM 600)和真菌耐受型(BPM 24)品系的蛋白质组学特征条带,发现二者蛋白条带类似,BPM 24 中 β-1,3-葡聚糖酶和几丁质酶含量相对更高,但是并未得出这些蛋白质是否具有抗真菌感染功能的结论。Kamarrudin 等^[28]发现了经乙烯利处理后的胶乳乳清中有 116 种蛋白质含量发生了变化,但也没提出这些蛋白质的性质与功能。本课题组^[29]基于抗体—抗原的方法,针对与橡胶生物合成密切相关的 SRPP 蛋白,开发了一种准确测定其含量的方法——表面等离子体共振的技术,测得胶乳中存在 15.74 ng/mL SRPP 蛋白。原理如下,将 SRPP 的抗体固定在金膜一侧,特异性捕获 SRPP,捕获量越高,金膜一侧的折光率变化越大,表面等离子体共振谱图中信号强度越低。最终将 SRPP 浓度转变为可量化的信号强度,实现了对 SRPP 蛋白的精确定量,但也没有解析 SRPP 的分子结构及生理功能。上述特定几种蛋白的定量研究与胶乳中总数接近 2000 种蛋白质相比,数量太少,因此需要对更多的蛋白质进行定量及功能研究,这才能够厘清天然橡胶的生物合成机制及对于天然橡胶结构的构建作用。

问题 2:研究对象集中在天然胶乳中的蛋白质研究,但是对于天然橡胶中蛋白质种类、含量以及功能关注少,并且测定天然橡胶中蛋白质含量方法过于粗略。人们通常采用元素分析法测试天然橡胶中氮元素的含量,随后将其乘以转换因子 6.25 得到蛋白质含量^[30]。Fu 等^[31]和吴龙梅等^[32]采用凯氏定氮的方法测试离心和蛋白酶处理后天然橡胶中蛋白质的含量,发现大部分蛋白质与橡胶粒子结合松散,只有约 0.1%的蛋白质与橡胶粒子紧密相连,无法通过离心脱除,然而这与橡胶紧密相连的蛋白质的构成尚不明确。要想搞清楚天然橡胶的聚集态结构及其对于优异性能的贡献,对于天然橡胶中的蛋白质含量的测定

以及其存在形式也要进行深入研究,然而目前鲜有针对性的研究报道。

以上分析表明,无论是对天然胶乳中蛋白质的植物生理功能性研究,还是对天然橡胶中蛋白质构建分子结构、聚集态结构以及与性能之间关系的研究,均存在一定问题,需要更深入的研究,这对于揭示天然橡胶生物合成机理、阐明天然橡胶结构与性能关系以及建立天然橡胶仿生合成的方法至关重要。

1.2 脂类的测定及性质分析

新鲜胶乳中存在约 1.3% W/V 的脂类,包括磷脂、糖脂、以及中性脂类,主要存在于橡胶粒子、线粒体、黄色体等多种细胞器外膜中,是构建细胞器的主要成分。天然橡胶中的磷脂主要由 6 种磷脂组成,如卵磷脂(phosphatidylcholine, PC)、磷脂酰肌醇(phosphatidylinositol, PI)、磷脂酰乙醇胺(phosphatidylethanolamine, PE)、磷脂酸(phosphatidic acid, PA)、溶血卵磷脂(lysophosphatidylcholine, LPC)和溶血磷脂酰肌醇(lysophosphatidylinositol, LPI)组成。糖脂主要由以下物质组成,如单半乳糖二脂酰甘油(monogalactosyldiacylglycerol, MGDG)、双半乳糖二脂酰甘油(digalactosyldiacylglycerol, DGDG)。中性脂类包括甘油三脂(triglyceride, TG)、生育三烯酚类(tocotrienols, T₃)、甾醇类(Sterols)、脂肪酸(fatty acid, FA),其中一些小分子活性物质如 α -生育酚、 β -谷甾醇可以清除超氧离子,提高天然橡胶抗氧化性能^[33]。

脂类含有较长的烃基分子链,与其他类的非胶组分相比更容易吸附在非极性的橡胶分子链上,因此从天然胶乳到天然橡胶的加工过程中脂类的含量基本无变化,而性质会发生改变,例如脂类的分解和脂肪酸的产生^[34]。Liengprayoon 等^[35]用薄层色谱法分离经 Flory 萃取得到新鲜胶乳和天然橡胶中的脂类,发现新鲜胶乳中存在 0.9 wt% 的磷脂,而天然橡胶不存在磷脂;随后利用脂肪酸可被生物染料特异性染色的方法,确定新鲜胶乳中脂肪酸含量为 0.06 wt%~0.09 wt%,天然橡胶中为 0.55 wt%~0.72 wt%。由此他们推测磷脂等极性脂类在加工过程中受温度、氧气、磷脂酶、pH 等影响发生了分解,生成了脂肪酸。Bottier 等^[36]发现向天然胶乳中加入 0.6% V/V 的氨水稳定剂后,虽然胶乳稳定性增加了,但是脂肪酸在脂类中的相对含量也迅速增加,在加入氨水 14 天后达到最大值。随后李婧等^[37]利用气相色谱结合质谱法发现了磷脂标准品与新鲜胶乳在同样的碱性条件下,生成的脂肪酸种类和含量基本一致,印证了之前提出的假设即磷脂水解后,生成了长链脂肪酸。Bonfils 等^[38]发现了用烟熏代替风干的干燥方式可以降低脂类的水解程度,脂类含量由 2.2 wt% 增加至 2.7 wt%。

以往研究中,脂类的组成及含量受橡胶树的品系、样品收集方式、提取程序影响,因此无法得出某种脂类确定的含量^[35,39]。本文将脂类的含量汇总至表 1,希望能给读者一定参考价值。

表 1 胶乳中主要存在的脂类
Table 1 The most abundant lipids in natural rubber latex

Clone	Lipids (wt%)	Lipid class											Ref.
		PL (wt%	PC	PI	PE	GL(wt%	MGDG	DGDG	NL(wt%	TG	Sterols	T ₃	
		of lipids)	(% of phospholipids)			of lipids)	(% of glycolipids)		of lipids)	(% of neutral lipids)			
RRIM 501	1. 64	14	58	21	21	32	63	7	54	63	4. 5	3	[40]
PB 235	1. 41	19	55	4	1	21	>43	8	60	—	32	6	[41]
RRIM 600	1. 54	26	62	4	3	25	>43	8	49	—	71	9	[41]
BPM 24	1. 41	23	55	5	1	23	>43	8	54	—	49	12	[41]
PB 235	1. 57	14	—	—	—	18	—	—	68	—	—	—	[42]
RRIM 600	1. 79	21	—	—	—	24	—	—	55	—	—	—	[42]
PR 107	1. 65	14. 2	60	21	21	33	60	—	53	60	—	—	[42]
Unknown	—	85	80	13	6	15	12	1	—	—	—	—	[39]

Legend: PL: phospholipids; GL: glycolipids; NL: neutral lipids.

1.3 水溶物测定及性质分析

新鲜胶乳中存在 2% W/V 的水溶物,包括水溶性的小分子碳水化合物和无机盐,胶乳通过酸凝等工艺变成天然橡胶后,水溶物含量从 4.96 wt% 降为 0.6 wt%^[18,43]。碳水化合物主要分布在 C-乳清和黄体中的 B-乳清中,基本不在橡胶粒子中。天然胶乳中碳水化合物主要包括白坚木皮醇、蔗糖、甘油、山梨醇、葡萄糖,它们在植物体内作为酶的底物,为植物生长发展提供原料^[44]。Bellacicco 等^[45]采用环己烷和乙醇混合液(V:V=40:0.25)提取冻干新鲜胶乳中的小分子碳水化合物,随后通过高分辨阴离子色谱对其定量分析,结果显示白坚木皮醇和蔗糖含量均在 0.5 wt% 左右,占水溶性物质含量的近三分之二。白坚木皮醇具有降低血糖、清除自由基以及抗癌等直接或间接药用价值^[46]。

无机盐包含钾、钙、镁、磷酸根、钠、铜、锰、铁等离子。电感耦合等离子体质谱仪可实现对金属离子的高效、高灵敏度的定量分析。在橡胶树体内,这些金属离子可作为酶的活性剂,增强酶的催化能力。不同品系的橡胶树生长需求不同,胶乳中金属离子含量也不同^[47]。一般而言,钾离子在乳清中分布最多,含量为 1000~5000 mg/L,磷酸根含量为 100~700 mg/L,镁含量为 10~1200 mg/L。这三种离子含量与胶乳的稳定性有关,钾离子与磷酸根离子浓度越高,胶乳稳定性越高,镁离子则相反^[18,48]。生产橡胶过程中,排出的废水含有大量具有附加经济价值的无机盐和水溶性物质,对其加以回收可以降低对环境的污染同时能带来经济价值,符合循环经济的内涵,然而国内外鲜有这一方面的报道。

2 非胶组分构建天然橡胶超分子网络聚集态结构的机制

天然胶乳中,部分非胶组分如蛋白质、磷脂等通过物理和/或者化学作用包裹在橡胶烃外面,形成具有独特膜-核结构的橡胶粒子(rubber particle, RP)。有文献报道称橡胶粒子内的橡胶烃分子链一端与蛋白质连接,另一端以磷脂连接,因此非胶组分也会对橡胶分子链末端进行修饰^[49]。通过向天然胶乳中加酸或者将胶乳中的水蒸发,橡胶粒子的非胶组分外膜会发生破裂,橡胶分子链发生流动且彼此缠绕。在这过程中,破碎的蛋白质和磷脂外膜碎片会作为橡胶网络的连接点,参与天然橡胶超分子网络聚集态结构的构建^[50]。

2.1 橡胶粒子结构

橡胶粒子曾被人们认为具有与线粒体和叶绿体类似的双层膜-核结构,即内核由橡胶烃构成,然后由磷脂内膜和蛋白质外膜构成的两层膜结构包裹^[51,52]。然而随着细胞影像技术的发展,特别是随着冷冻透射电子显微镜、原子力显微镜以及扫描电子显微镜的普及应用,使人们有了更为有利的手段去研究橡胶粒子的结构。人们逐渐发现橡胶粒子外膜不是双层的结构,而是单层且具有丰富功能特点的结构^[53~55]。Gomez 等^[56]最早借助透射电子显微镜推翻了早期橡胶粒子双层膜-核结构的假说,提出橡胶粒子外膜是一种由磷脂和蛋白质组成的混合体系并估测了橡胶粒子外层膜结构的厚度大约为 10 nm。随后 Siler^[57]和 Cornish 等^[58]证实了橡胶粒子结构是单层膜-核结构。此外 Cornish 等^[58]通过电子顺磁共振波谱指出橡胶粒子的外层膜具有弹性梯度的特点。Reis 等^[59]还发现橡胶粒子在高离子强度下电泳迁移率保持在 $-1.5 \mu\text{m}\cdot\text{cm}\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 左右,认为橡胶粒子外膜具有可渗透的软膜特性。

Nawamawat 等^[60]借助原子力显微镜和共聚焦荧光显微镜技术将蛋白质和磷脂在粒子表面的比例分布展现出来。他们通过共聚焦荧光显微镜观察经罗丹明 B(该染色剂可与蛋白和磷脂的功能基团结合)染色的橡胶粒子外部有荧光,内部没有荧光,这再次证明橡胶粒子是核壳结构。随后用原子力显微镜对橡胶粒子原位检测,利用压痕实验得到外膜厚度是 20 nm。再对单个橡胶粒子的原子力图像进行曲面积分后,确定其单层外膜由 84% 的蛋白质和 16% 磷脂共同镶嵌构成。至此,Nawamawat 在前人的研究基础上更进一步,提出了一个经典的橡胶粒子单层膜-核结构模型^[53,58,60]。该模型表明橡胶粒子外膜由蛋白质和磷脂相互穿插共同构成,内部是天然橡胶大分子链相互缠绕构成的橡胶内核,橡胶大分子的一端连接着蛋白质,另一端连接着磷脂,共同构成了天然橡胶粒子的壳核结构。

上述结果虽然将橡胶粒子的结构研究向前推进了一大步,但是对于橡胶粒子的起源、橡胶粒子生长机制以及橡胶粒子停止生长的机制并未研究清楚,而上述机制均和橡胶粒子单层磷脂-蛋白质混合外膜有密切关系,并且和未来天然橡胶的聚集态结构的形成密切相关。

2.2 天然橡胶超分子网络结构的构建及机制

自 1826 年 Faraday^[61] 研究天然橡胶的组成并给出天然橡胶分子结构的化学经验式 C_5H_8 以来,化学家们为了搞清楚天然橡胶的分子结构进行了不懈的努力,其中经历了“胶体结构学说”、“环状分子结构学说”、“反式-1,4-聚异戊二烯高分子结构学说”^[62],直至 1942 年 Bunn 利用 X 射线衍射仪技术揭示了拉伸结晶状态下天然橡胶的大分子结构以及相应的结晶参数,才最终确定天然橡胶为顺式-1,4-聚异戊二烯高分子结构,见图 3(a)。这也是目前所有教科书所教授的天然橡胶分子结构,至今已经过去近 80 年了,高分子化学家也根据这个分子结构仿生合成出高顺式-1,4-聚异戊二烯橡胶^[63,64]。

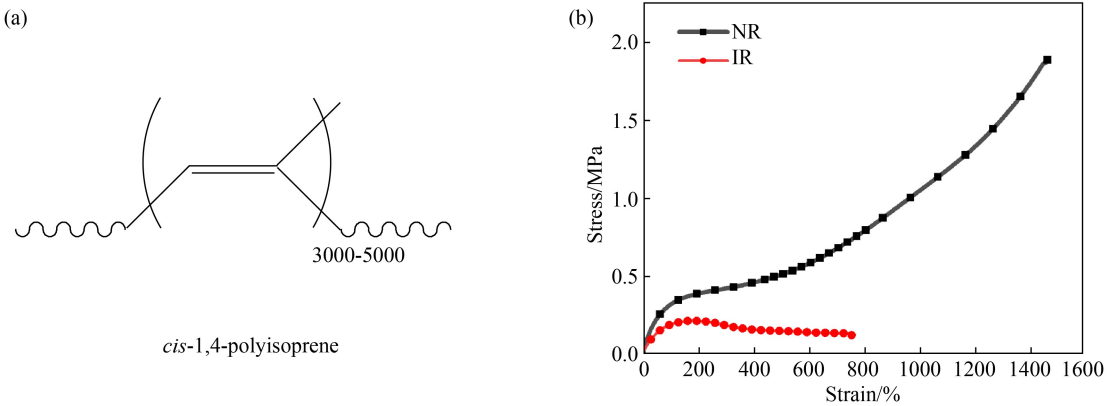


图 3 (a) 天然橡胶顺式-1,4-聚异戊二烯高分子结构; (b) 天然橡胶和异戊橡胶的应力应变曲线

Figure 3 (a) The molecular structural formal of NR in the past; (b) Stress-strain curves of NR and IR

但是人们很快发现异戊橡胶的力学性能,特别是生胶强度(格林强度,Green strength)和天然橡胶相差甚远,见图 3(b)。开始人们认为这是仿生合成异戊橡胶的立构规整度不够高导致的,后来发现无论如何提高异戊橡胶的高顺式立构规整度,都不能带来与天然橡胶类似的特性比如剪切加工之后的模量可恢复性、与金属优异的粘接特性以及应变诱导结晶特性。此外,上世纪 80 年代以来,特别是高分辨率核磁共振波谱仪的成熟应用,人们可以分辨出天然橡胶大分子更多的精细化结构^[65,66],人们逐渐认识到天然橡胶分子结构虽然主链为顺式-1,4-聚异戊二烯,但它自身还含有一些异戊橡胶所不具备的精细化结构,比如磷脂、蛋白质等非胶组分构成的端基结构,并依靠氢键、离子键等弱价键形成的超分子网络聚集态结构,简称超聚态结构。正是这些结构上的差异导致了异戊橡胶与天然橡胶巨大的力学性能差异。

高分子化学家们为此从多个角度进行了深入细致的研究,力求构建出清晰的天然橡胶超聚态结构。例如,Sakdapipanich 等^[50]和 Liao 等^[67]利用原子力显微镜和扫描电子显微镜观察了橡胶粒子聚集成天然橡胶的过程,这使橡胶粒子外膜的非胶组分参与天然橡胶超聚态结构形成的过程变得直观。Audley^[68]和 Cornish^[69]等从体外孵化天然橡胶入手,发现橡胶的合成需要前体物质引发且引发效率与分子链长度有关,推测出天然橡胶的线性分子结构。Tanaka^[65]和 Kawahara^[70]等对脱除非胶组分的天然橡胶进行基团分析和网络结构参数分析,以此精确天然橡胶的线性结构和网络结构。接下来本文将按照非胶组分的分类依次介绍其对于天然橡胶的端基结构、线性结构及网络聚集态结构的构建作用。

2.2.1 蛋白质的作用——(ω -引发端基)的构建 普遍认为天然橡胶的生物合成是由二甲基烯丙基焦磷酸酯引发异戊烯基焦磷酸酯开始的,为此日本化学家 Tanaka 将二甲基烯丙引发端基命名为 ω -引发端基,见图 4(a)。天然橡胶生物合成过程如下:二甲基烯丙基焦磷酸酯先是在反式异戊烯基转移酶的催化作用下,与 0~3 个反式异戊二烯单元连接,生成合成天然橡胶的前体物质如牻牛儿基焦磷酸酯、法尼烯

基焦磷酸酯等。随后通过顺式异戊烯基转移酶,这些前体物质再连接 3000~5000 个顺式异戊二烯单元,最终形成了天然橡胶大分子链结构^[71,72]。并且,人们在蘑菇橡胶、秋麒麟草橡胶等其他产胶植物所产的低分子量橡胶的¹H-NMR 和¹³C-NMR 谱图中,也检测到了 ω -引发端基和紧连其后的反式-1,4-异戊二烯的信号峰,这间接证实了天然橡胶分子结构中存在 ω -引发端基^[73]。

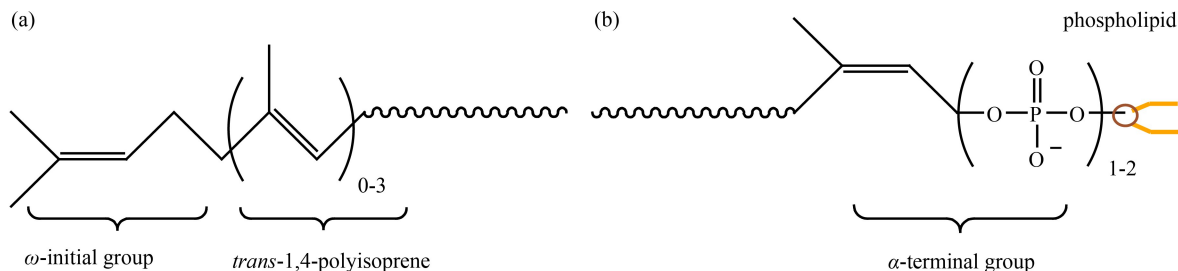


图 4 天然橡胶的端基结构

Figure 4 Molecular structural formula of end groups in NR: (a) ω -initial group and $trans$ -1,4-polyisoprene of natural rubber and (b) α -initial group of natural rubber

但是曾在相当长时间内,人们未曾通过高分辨率的仪器如¹H-NMR 和¹³C-NMR 技术检测到天然橡胶大分子链上的 ω -引发端基,只是检测到类似 ω -引发端基的基团^[74,75]。一方面,在橡胶粒子中,橡胶分子链端基会与橡胶转移酶中的苯丙氨酸序列相连,当橡胶分子从该位置脱除,可能会产生二甲基烯丙基的衍生物^[76];另一方面,人们在脱蛋白的天然橡胶中检测到单肽的红外特征吸收峰,因此人们认为蛋白质很有可能对 ω -引发端基进行了物理或化学作用的修饰。

据最新研究,Oouchi 等^[77]通过高达 900 MHz 核磁共振波谱仪,同时采用 DOXY 滤波器与 MWET 联用来抑制低分子量的信号峰,在浓缩胶乳的分子结构中发现 ω -引发端基。这说明蛋白质没有通过化学键与 ω -引发端基相连,众多学者提出一个假说,即蛋白质很有可能是通过弱作用力如氢键与 ω -引发端基相连,同时不同的蛋白质之间可通过分子间氢键自组装成蛋白质聚集体^[78]。Rolere^[79]等利用带能谱的扫描电镜观察天然橡胶中大凝胶部分,发现能谱图中存在大量的碳氧元素,未检测到氮元素,据此他们认为蛋白质依靠弱作用力与橡胶分子链相连。利用能谱扫描电镜得到的元素分布与取样位置有关,且橡胶中存在大约 0.7% W/W 的氮元素含量,因此该证据并不充分。Wu 等^[80]虽然利用双色随机光学重建显微镜观察到天然橡胶中存在直径高达 300 nm 的蛋白质聚集体,但未说明蛋白质聚集体形成的机理及与橡胶分子链的键合方式。

截至目前,虽然人们未从分子结构解析方面对蛋白质与 ω -引发端基的键合方式上有所突破,但是在蛋白质影响天然橡胶网络结构和性能上做了大量工作。微观上,蛋白质作为支化点通过氢键将线性的聚 1,4-异戊二烯分子链连接起来,提高了橡胶的网络密度;宏观上,蛋白质聚集体作为补强填料分散在橡胶基体中,在形变时为橡胶基体耗散更多的能量^[80]。Nawamawa 和 Tanaka 等^[81,82]比较天然橡胶去除蛋白质前后凝胶含量和分子量变化,结果显示天然橡胶的凝胶含量从 58%降低至 15%,数均分子量从 4.5×10^5 降低至 4.0×10^5 ,这证明了蛋白质对天然橡胶网络结构的贡献。Fu 等^[31]通过离心和加入蛋白酶的方式,脱去天然橡胶中的蛋白质,发现随着蛋白质含量降低,未硫化天然橡胶结晶起始应变增加,拉伸强度和储能模量降低。

2.2.2 磷脂的作用——(α -终止末端)的构建 天然橡胶的生长机理是异戊二磷酸的延伸,末端的双磷酸基团易水解生成羟基,部分羟基遇见胶乳中游离脂肪酸会进一步缩合生成脂肪酸酯,因此分子链末端是脂肪酸酯的可能性很大^[75]。该推测在蘑菇橡胶和秋麒麟草橡胶中得到证实^[73]。与 ω -引发端基类似,人们未在天然橡胶中检测到相应基团^[82]。随后人们在经丙酮抽提后的脱蛋白天然橡胶的¹H-、¹³C-和³¹P-NMR 谱图中,检测到了单-双磷酸酯基团以及磷脂的部分信号峰。据此,科学家们认为天然橡胶的终

止末端基团可能由磷脂基团和磷酸酯基团共同构成。Tarachiwin 等^[65,76]随后利用脂肪酶和磷脂酶选择性酶解,证实了该假设,即橡胶分子链末端紧连着单磷酸或者双磷酸基团,随后连接磷脂基团,日本化学家 Tanaka 将其命名为 α -终止端基,见图 4(b)。

天然橡胶中主要存在的磷脂,其分子结构依据结构特征可分为三个部分:磷酸基团形成的头部(见图 5,被红色框图框出的部分),甘油三碳骨架形成的身体(见图 5,被蓝色框图框出的部分)以及脂肪酸酯形成的尾部(见图 5,被绿色框图框出的部分)。根据头部中取代基(—R)的不同,磷脂可分为几个亚类,如取代基为—H 时,为磷脂酸。磷脂极性磷脂相互之间可通过分子间氢键形成胶束或者微囊;磷脂分子中的氨基提供质子,作为氢键的供体;羰基可提供孤对电子,作为氢键的受体;羟基两者均可,既可作为供体也可作为受体^[83]。磷脂在形成氢键后,由于氢键效应会使得参与形成氢键的化学键力常数降低,吸收频率向低波数方向移动;同时,振动时偶极矩的变化加大,使得吸收强度增加,如红外谱图中, $\nu_{(\text{O}-\text{P}-\text{O})}$ 会由 1250 cm^{-1} 移至 1230 cm^{-1} , $\nu_{(\text{C}=\text{O})}$ 会出现两个吸收频率 $1738\sim 1742\text{ cm}^{-1}$ 和 $1724\sim 1729\text{ cm}^{-1}$ ^[84]。此外磷脂之间的氢键容易被极性溶剂如乙醇破坏^[78]。Tarachiwin 等^[85]发现脱蛋白天然橡胶的红外谱图与 PC 标准样品相比,在 1719 、 1219 和 1240 cm^{-1} 处分别出现 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{O}-\text{P}-\text{O}$ 新的特征条带;加 1% W/V 的乙醇后, $\text{C}=\text{O}$ 吸收强度降低, $\text{O}-\text{P}-\text{O}$ 在 1219 和 1240 cm^{-1} 处的特征条带消失。这说明了 α -终止末端处存在以分子间氢键形成的胶束或者微囊。

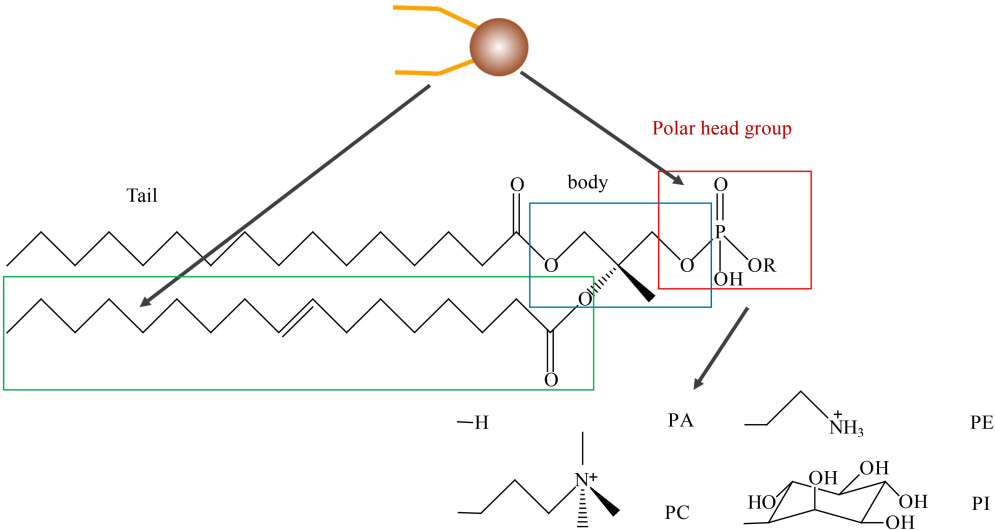


图 5 天然橡胶中主要存在磷脂的化学结构

Figure 5 Chemical structural formula of main phospholipids in NR

Legend: the red box: polar head group of phospholipid; the blue box: three carbon glycerol backbone consist of phospholipids's body; the green box: fatty acid esters consist of phospholipids's tail; the dotted line circle: substitutions.

在确定 α -终止末端结构时,发生了有趣的事情。Tarachiwin 等采用不同的方法处理脱蛋白的天然橡胶(deproteinized natural rubber, DPNR),加大对磷脂基团的破坏程度,即丙酮抽提中的脂肪酸、甲醇钠缩短磷脂中脂肪酸酯的分子链长度、脂肪酶和磷酸酶分解磷脂的甘油骨架。随后比较经处理后,DPNR 的网络结构参数的改变量。结果显示丙酮抽提后 DPNR (acetone-extracted DPNR, AE-DPNR) 的 Huggins 常数 k 为 0.47,说明去除天然橡胶中蛋白质和脂肪酸后,天然橡胶仍保持一定的网络结构;而经过甲醇钠处理和磷脂酶处理后 DPNR 的 Huggins 常数 k 分别为 0.30 和 0.23,说明进一步去除脱蛋白天然橡胶中的磷脂后,天然橡胶结构由网络结构分解成线性结构,也说明磷脂基团较蛋白质来说,在构建天然橡胶网络结构上具有更重要的贡献。此外,在 AE-DPNR 的甲苯溶液中加入乙醇后,其分子量降低为 1.01×10^5 ,近乎与甲醇钠处理后得到的 DPNR(transesterified-deproteinized Natural Rubber, TE-

DPNR)分子量相同,这说明磷脂基团依靠氢键连接线性的橡胶分子链。最近 Kitaura 等^[86]通过液态³¹P-NMR 研究 DPNR 中磷酸酯的化学环境,³¹P-NMR 谱图中显示了一个宽的信号峰,说明磷酸酯基团可能参与橡胶网络结构的构建,使得周围环境流动性较小。Liu 等^[87]利用宽频介电松弛谱,在介电环境中对 NR、DPNR 和 TE-DPNR 进行温度扫描,来表征磷脂对链段动力学的影响。DPNR 在介电环境中出现了一种天然橡胶未曾出现的新的运动松弛,该松弛的偶极矩变化比原有的慢 3~4 个数量级,且脱去磷脂后该松弛消失,这给我们进一步了解磷脂在橡胶分子链的存在方式带来了新思路。

2.2.3 金属离子的作用——离子键的形成 磷脂一方面通过分子间氢键连接线性橡胶分子链,另一方面还可依靠静电作用力在季胺盐头部与天然橡胶中的金属离子相连,进一步构建天然橡胶超分子网络结构。Rolere 等^[79]采用能谱扫描电镜观察金属元素在天然橡胶的分布规律,发现金属离子在天然橡胶中分布不均匀,且主要集中在大凝胶部分,这说明金属离子在天然橡胶网络构建过程中起了相当大的作用。Tarachiwin 等^[88]在天然胶乳中加入磷酸二氢胺破坏 Mg^{2+} 形成的离子键,发现天然橡胶的凝胶含量显著降低,同时分子量从 6.5×10^5 降低到 2×10^5 ,这说明离子键参与构建天然橡胶网络结构。Tanaka 等^[65]比较了乙醇和磷酸二氢胺降低 DPNR 分子量的比例,结果显示加入乙醇后分子量降低 43.9%,加入磷酸二氢胺分子量则降低约 3.0%,表明氢键是形成天然橡胶的网络结构的主要弱作用力。秦彤^[89]等采用类似方法处理天然橡胶,并使用凝胶色谱-光散射-粘度联用半定量分析天然橡胶的支化结构,得出的结论与 Tanaka 一致。

虽然与氢键相比,离子键对于天然橡胶网络的贡献较低,但是其对天然橡胶性能影响也很重要。Zhao 等^[90]将镁离子添加到新鲜胶乳中,发现适宜含量的镁离子可以增加天然橡胶的拉伸强度。Liu 等^[91]将锌-吡啶金属配位键引入异戊橡胶分子链中,发现接枝后的异戊橡胶在拉伸回复过程中滞后增加,结晶起始应变降低。

据文献报道,研究人员在天然胶乳中外加一定量的金属离子后,发现某些金属离子不仅可以构建天然橡胶网络结构,甚至还影响天然橡胶的老化性能^[92,93]。袁天元等^[48]发现在天然胶乳中外加铜、铁、锰离子后,可以加速硫化胶的热氧、紫外以及臭氧老化。然而实际上,天然橡胶中自身存在的铜、铁、锰离子含量最高不到千分之三,达不到加速天然橡胶老化的程度。加速天然橡胶老化,可能另有他因。此外,本课题小组最近发现通过改变天然橡胶的加工方式,调控天然橡胶内非胶组分的种类和数量,这些非胶组分还会改善天然橡胶的耐老化性能,比如全乳干燥的天然橡胶塑性保持率可达 94%,硫化曲线没有硫化返原的现象,而烟胶片塑性保持率较低,会有硫化返原现象,这将另文讨论。

2.2.4 天然橡胶线性分子结构模型 经过上述对于天然橡胶端基化学结构的分析可知,天然橡胶的 ω -引发端基是由二甲基烯丙基团构成的,在植物体内或者加工胶乳过程中,二甲基烯丙基团有可能被蛋白质改性,形成了新的与 ω -引发端基结构非常近似的 ω' -引发端基结构,紧随 ω' -引发端基之后的是 0~3 个反式-1,4-异戊二烯结构单元,然后连接 3000~5000 个顺式-1,4-异戊二烯单元形成天然橡胶主体线性分子结构;分子链末端由 α -终止末端封端, α -终止末端是由单磷酸或者双磷酸并与磷脂基团共同构成,如图 6 所示^[94]。

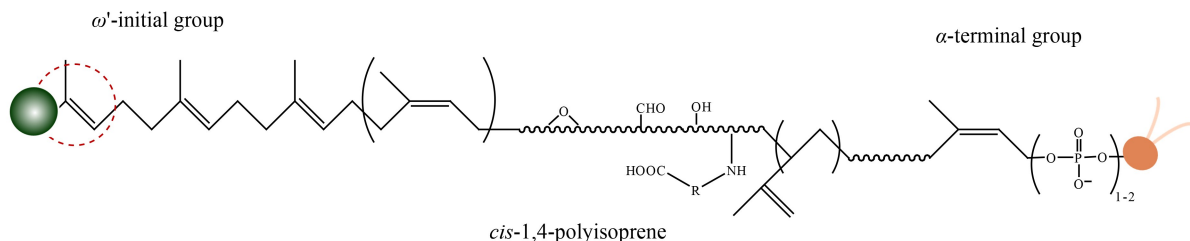


图 6 天然橡胶的线性分子结构^[23, 94]

Figure 6 The linear molecular structure of NR^[23, 94]

面对天然橡胶的三个优异特性:应变诱导结晶、与金属良好的粘接性、模量切变自恢复性。天然橡胶这一线性分子结构可以很好地解释与金属良好的粘接性问题:由于存在极性非胶组分,特别是在 α -终止末端极有可能存在由金属形成的离子键,这有助于改善橡胶和金属的粘接性能。但是该线性分子结构依旧无法解释模量切变自恢复性和应变诱导结晶这两个优异特性,说明天然橡胶还存在着更加复杂的分子结构。

2.2.5 天然网络结构模型的构建 通过以上分析,我们可以发现蛋白质、脂类以及金属离子等非胶组分不仅可以组成且维持橡胶粒子在胶乳中的稳定性,还参与天然橡胶超分子网络结构的构建。最初蛋白质和脂类作为“细胞膜”包裹着橡胶高分子链,并以橡胶粒子的形式存在于天然胶乳中,如图 1 所示。在经过一系列加工后,最终形成了具有超聚态结构的天然橡胶。而从粒子结构到超聚态结构过程中,发生了什么呢? 作者利用光学显微镜记录橡胶粒子聚集成薄膜的过程(图 2),认为存在三个阶段:首先是随着水蒸发,蛋白质和磷脂构成的外膜破裂;其次是橡胶分子链从外膜溢出,分子链发生缠绕,物理缠结逐步增加;最后是分子链进一步流动,部分残缺的膜结构作为网络结构的交联点即含有残缺膜结构的橡胶分子链端基依靠氢键以及离子键,与其他含有残缺膜结构的橡胶分子链衔接,形成天然橡胶网络结构,同时在这个过程中伴随着分子链流动,网络中物理缠结进一步增加。据此天然橡胶超分子网络结构最终形成,即起始结构为与蛋白质相连的二甲基烯丙基团,主链结构为共价键连接的顺式-1,4-聚异戊二烯单元,末端被并连单/双磷酸基团的磷脂基团封端;并且首尾两端依靠以氢键为主,离子键为辅的弱作用力与蛋白质和磷脂聚集体相连。

除此之外,由脂类分解形成的亲油性脂肪酸在加工过程中留在了天然橡胶体内,这进一步堆砌成天然橡胶超聚态结构,结构模型如图 7 所示^[80]。有关脂肪酸在超聚态结构构建过程中所起到的作用,科学家们也做了有益探索。依据脂肪酸与橡胶分子的相互作用力,可将其分为两类,一种是游离脂肪酸,掺混在橡胶分子链中,可通过丙酮等溶剂提取,采用丙酮抽提 DPNR 后,凝胶含量从 9.9%降低至 8.9%,分子量从 1.62×10^6 降到 1.40×10^6 ,证明游离脂肪酸参与构建天然橡胶超聚态结构。另一种是结合脂肪酸,即与橡胶分子 α -终止末端连接的脂肪酸,可通过甲醇钠转酯化去除,上文已提及其对天然橡胶分子网络构建的作用,故不再赘述。

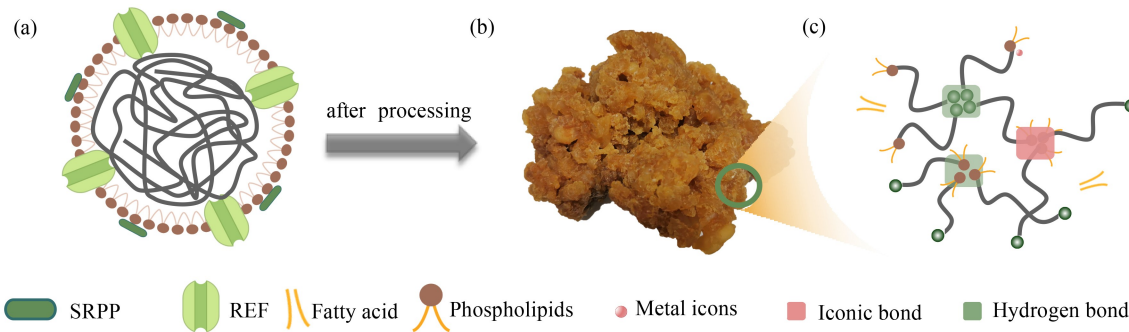


图 7 (a) 橡胶粒子模型图; (b) 经过加工后形成的天然橡胶; (c) 天然橡胶超分子网络结构模型图

Figure 7 (a) Structure model of Rubber Particle; (b) Solid NR after aggregation of rubber particles; (c) Aggregation structure model of supramolecular network in NR

2.3 天然橡胶超分子网络聚集态结构与性能之间的关系

天然橡胶与异戊橡胶相比具有三个独特的优异性能—应变诱导结晶(strain-induced crystallization, SIC)、良好的金属粘接性以及切变后的模量可恢复的性能。为使读者更直观比较天然橡胶和异戊橡胶性能的不同,作者将文献中曾经报道的相关数据汇总至表 2 和表 3。

表 2 总结了硫化和未硫化状态下天然橡胶和异戊橡胶应变诱导结晶性能差异^[98,104~107]。未硫化状态且室温下,天然橡胶可在应变为 200%~300%时产生晶体,应力上扬,拉伸强度增加且拉伸速度越快,结晶起始应变越低,最大结晶可达 25%;相反异戊橡胶由于分子链不存在交联点,拉伸过程中分子链发

表 2 天然橡胶和异戊橡胶拉伸诱导结晶性能的比较

Table 2 A comparison of the abilities of NR and IR to SIC

Strain rate	Strain temperature (K)	λ at SIC Onset		Maximal CI (%)		Ref.
		UnV-NR	UnV-IR	UnV-NR	UnV-IR	
0.01 s ⁻¹	298	3	—	25	—	[104]
0.007 s ⁻¹	298	≈ 2	none	—	—	[105]
0.007 s ⁻¹	273	≈ 1.5	slight	—	—	[105]
1 mm/min	RT	1	none	—	—	[106]
		V-NR	V-IR	V-NR	V-IR	
0.0042 s ⁻¹	RT	4.3	5.1	>12	<8	[98]
0.007 s ⁻¹	298	≈ 2	≈ 3	—	—	[105]
10 mm/min	—	3.2	4.5	>15	<15	[107]

Legend: UnV-NR: Unvulcanized NR; UnV-IR: Un-vulcanized IR; V-NR: Vulcanized NR; V-IR: Vulcanized IR; λ at SIC Onset: Stretching ratio at SIC onset; Maximal CI: Maximal crystallinity index; RT: Room temperature.

表 3 天然橡胶和异戊橡胶金属粘接性能的比较

Table 3 A comparison of the abilities of NR and IR to rubber-metal adhesion

Sample (IR;NR)			Metal	Adhesion property (N)			Variation	Application part	Ref.
1	2	3		1	2	3			
0:100	10:90	20:80	steel cord	733	730	700	decline	bet cord	[108]
0:100	10:90	—	steel cord	1207	1195	—	decline	Inner Liner	[109]
0:100	25:75	—	steel	770	757	—	decline	transition layer	[110]
0:100	25:75	—	steel	831	811	—	decline	transition layer	[110]

生滑移进而使材料在应力经过极大值后发生屈服,整个拉伸过程不会产生晶体。只有在低温条件下,当分子运动受到抑制,分子链不会发生滑移时,异戊橡胶才会在拉伸过程中会出现晶体。即便如此,其结晶起始应变仍大于天然橡胶,结晶速度更慢。经过硫化后,天然橡胶和异戊橡胶均形成交联网络,故均具有应力诱导结晶性能,在拉伸过程中应力上扬,但是天然橡胶结晶起始应变更低,结晶程度更大。

由于应变诱导结晶性能是天然橡胶具有高模量、高拉伸强度以及优异抗裂纹扩展能力的重要原因,因此该性能与结构之间的关系机理被众多学者研究,故本文接下来详述该性能与天然橡胶超聚态结构之间的关系。常温下天然橡胶是无规线团,对其施加一定方向应力后,分子链能够迅速沿着拉伸方向取向生成晶体。该晶体不但可以作为交联点对橡胶增强,还可以耗散能量,阻止裂纹耗散。Kawahara 等^[95]采用同步辐射广角 X 射线衍射原位测量技术观察 NR、DPNR、AE-DPNR 以及 TE-DPNR 在拉伸过程微观结构的演变。他们发现 DPNR 也具有与 NR 类似的应力应变曲线,不过曲线上扬的趋势减慢至伸长率为 500%同时晶体的衍射光斑变弱。AE-DPNR 应力应变曲线的上扬趋势延缓至伸长率为 800%,衍射光斑完全消失。TE-DPNR 应力应变曲线的上扬趋势完全消失,与异戊胶类似。之后他们对脱去非胶组分的天然橡胶添加硬脂酸,发现天然橡胶晶体成核作用恢复到脱去非胶组分之前,这说明脂肪酸在拉伸过程中起着成核剂的作用。基于此,Kawahara 等提出了“非胶组分异相成核应变诱导结晶理论模型”。Zhou 等^[96]在此基础上,认为脂肪酸的成核作用降低天然橡胶经拉伸产生晶体的表面自由能。

Toki 等^[97]在过氧化二异丙苯硫化天然橡胶、脱蛋白橡胶以及脂肪酶处理脱蛋白橡胶中,也观察到类似的现象,即脂肪酶处理脱蛋白橡胶在小应变(伸长率为 400%)时结晶速度慢于未处理橡胶以及脱蛋白天然橡胶。然而当伸长率达到 600%时,这三种橡胶晶体衍射强度以及结晶分数均一致。未经硫化的异戊橡胶没有应变诱导结晶特性,然而硫化后在伸长率 500%时,也会出现结晶峰,以上现象说明还有另外

一个重要因素影响天然橡胶应变诱导结晶。Ikeda 等^[98]提出了“均相成核应变诱导结晶理论模型”,他们认为在拉伸过程中,硫化天然橡胶中交联点间短链的聚异戊二烯会率先伸展,从而作为成核剂逐步诱导其他聚异戊二烯分子链发生取向进入晶格,因此应变越大,成核剂越多,结晶度也随之增加。他们通过广角 X 射线衍射计算硫化天然橡胶在拉伸回复过程中的结晶度,结晶度变化与应力应变曲线相对应,这说明了该模型的合理性。

作者认为硫化后的天然橡胶以硫化剂形成的网络结构为主,非胶组分形成的网络结构为辅,此时以 Ikeda 为代表的模型占主导作用。Kawahara 提出的模型更适合以非胶组分作为交联点的未硫化天然橡胶,然而该模型忽视了蛋白质的作用。Fu 等^[31]测试不同蛋白质含量橡胶的应力应变曲线与结晶度之间的关系,他们发现随着蛋白质含量降低,结晶度降低以及发生结晶起始应变增加。基于 Ikeda 的模型,同时结合最近关于天然橡胶中分子链中的物理缠结对于天然橡胶网络有重要作用的报道^[13],作者认为蛋白质可能以物理作用如氢键吸附在橡胶分子链上,使之折叠,当发生 SIC 时,蛋白质可牵扯周围临近的短链聚异戊二烯使其定向排列,而当脱去蛋白质时,折叠的分子链被打开,故脱去蛋白质的橡胶结晶起始应变增加。

在轮胎、传送带等橡胶工艺品中,通常需要将金属与橡胶进行粘接,两者的界面粘接强度影响制品的耐磨性、抗震等性能^[99]。鉴于橡胶与金属两者性质相差很大,因此通常需要采用粘接剂辅助粘接,粘接剂分子一端被设计为与高分子极性相似或是与分子链反应的基团,另一端则具有与金属结构相似的特征,使其能够渗透到金属原子之间。而天然橡胶的分子链本身就具有这样的特征,主链为非极性的共价键,端基存在可与金属发生作用的离子键。该离子键是橡胶与金属在粘合初期形成界面结构的重要作用力,因此理论上天然橡胶与异戊橡胶相比具有很好的金属粘接性^[100]。

橡胶和金属之间的粘接强度受粘接剂、粘接工艺、添加剂、金属材料等因素影响,故比较不同文献中橡胶与金属之间的粘接强度大小没有意义^[99]。本文因此选取在子午线轮胎不同应用部位中,异戊橡胶并用天然橡胶的相关文献,通过粘接强度改变量来比较天然橡胶与异戊橡胶不同的金属粘接性,见表 3。从表中看到,纯天然橡胶与钢丝帘布的粘接力大于并用异戊橡胶的复合橡胶,且并用量越多,粘接力下降越多,最高下降量为 30 N。故从实际应用角度上看,天然橡胶确实比异戊橡胶具有更好的金属粘接性。

天然橡胶与异戊橡胶分子结构最大的不同就是,天然橡胶的柔性分子链段中存在氢键、离子键。这些弱价键一方面作为物理交联点提高材料的模量;另一方面可在受载变形中先于聚合物主链断裂,耗散能量,对天然橡胶进行增韧(上文已述且已有文献报道)。作者关注到弱价键存在可赋予聚合物自修复性的报道,文献指出柔性聚合物基体中的弱价键在经过破坏后,可在室温下逐渐自我恢复及重构^[101,102]。是否天然橡胶中的弱价键也有类似的特性?作者因此选用开炼机对天然橡胶和异戊橡胶剪切一定次数,破坏橡胶基体的弱价键,随后测试力学性能,得到橡胶的杨氏模量。随后在室温下将破坏后的两类橡胶放置一定天数后再次测试其力学性能,发现天然橡胶的杨氏模量增加,而异戊橡胶模量基本无变化。其中,经开炼机剪切 10 次后的天然橡胶,杨氏模量由 0.37 MPa 恢复至 0.45 MPa,比较接近处理前天然橡胶的杨氏模量 0.73 MPa,损失模量的回复率达 23%;而经开炼机剪切 10 次后的异戊橡胶,放置一段时间后杨氏模量仍几乎无变化,损失模量的回复率为 0%。这说明天然橡胶中经过剪切破坏的支化结构可以在室温下进行自我恢复,使得材料模量提高,相关机理研究将在后续报道。同时曹兰等^[103]将山梨酸锌接枝到天然橡胶分子结构中,使之形成 Zn^{2+} 为交联点的离子型超分子网络,增加了天然橡胶中离子键的含量,该网络结构在室温下自修复效率可至 99%,这也说明了天然橡胶由于具有弱价键形成的超聚态结构,从而具有异戊橡胶不具备的模量自恢复性。

至此,我们可以对天然橡胶结构和性能的关系做一个全面评价,见图 8。因为天然橡胶具有超分子网络聚集态结构,因而可以很好地解释文中开始提出的天然橡胶所具备的三个优异性能。由于天然橡胶具有脂肪酸构成的端基交联点,使之在拉伸过程中兼具均相成核作用和异相成核作用,因此具有良好的应变诱导结晶性能,而异戊橡胶在拉伸过程中不存在该性能,只有在异戊橡胶经过硫化交联之后,才会展

现出应变诱导结晶性能,并且起始结晶应变要比天然橡胶大,结晶度要比天然橡胶低;由于天然橡胶线性分子末端存在极性的非胶组分基团,因此天然橡胶具有与金属良好的粘接性能,而非极性的异戊橡胶与及金属粘接较差;由于天然橡胶通过非胶组分形成的氢键以及离子键连接成网络结构的,该弱价键在破坏后具有恢复以及重构的能力,因此天然橡胶再经剪切等外力破坏形成线性分子结构后,经过停放又可以重新恢复成为超分子网络聚集态结构,并且模量恢复。而异戊橡胶因为结构不具备可修复的氢键和离子键,在经过剪切之后,模量无法恢复。

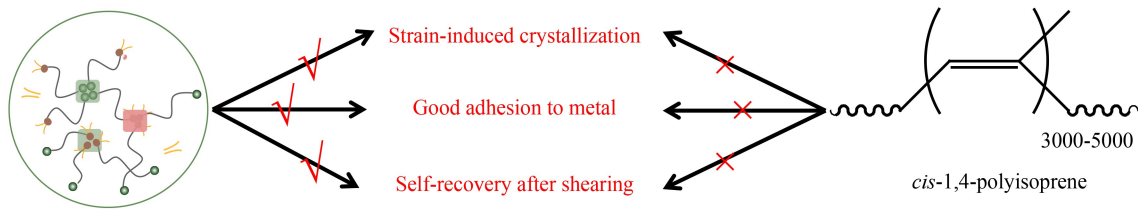


图 8 天然橡胶新旧结构模型的比较

Figure 8 The comparison between past and present molecular structure model of NR

3 结语与展望

本文归纳了近 20 年来国内外科研人员在天然橡胶分子结构方面的研究进展,总结了天然橡胶独特分子结构:主链由共价碳键构成,端基中的蛋白质和磷脂通过弱价键(氢键和离子键)将线性分子链连接成超分子网络结构,再由其他游离的以脂肪酸为代表的非胶组分共同堆砌聚集成超分子网络聚集态结构。该结构赋予天然橡胶未拉伸状态下高弹性,拉伸过程自补强,剪切断链,停放恢复等智能材料的特性。

同时研究过程存在一些问题,如(1)对天然橡胶分子网络中非胶组分种类鉴定的工作较少,研究对象集中在天然胶乳中。这可能是由于天然橡胶中的非胶组分与之结合紧密,不易被无损提取出来^[111,112]。(2)挖掘以往非胶组分对天然橡胶结构及与性能关系的文献,没有精准定位到某种蛋白质或脂类对于分子结构的影响^[113,114],这可能受仪器发展的限制以及需要更大程度的学科融合(3)我国在天然橡胶方面的研究聚焦于橡胶的生物合成以及蛋白质调控植物生长机制,关于天然橡胶分子结构方面较国外相比起步晚且认识水平低。天然橡胶分子结构的研究涉及生物化学、植物生理学、细胞生物学、高分子化学等学科,我们需要加强各学科之间的交叉融合,在沟通与讨论中提高认识水平,弥补与国外的差距,最终达到国际领先的地位。总之,天然橡胶是大自然赐予我们的财富。尽快厘清天然橡胶成分、结构与性能之间的关系,可以为我国下一阶段仿生合成天然橡胶的研究工作提供指导性建议,最终解决我国高端军用天然橡胶来源受国外垄断的“卡脖子”问题。

参考文献:

- [1] 张继川, 薛兆弘, 严瑞芳, 方世璧. 高分子学报, 2011, (10): 1105~1117.
- [2] 仇键, 张继川, 罗世巧, 校现周, 王锋, 张立群, 刘实忠. 植物学报, 2015, 50(1): 133~141.
- [3] 杨玉双, 甘霖, 覃碧, 刘实忠. 热带农业科学, 2017, 37(7): 75~79.
- [4] 汪锋翔, 张俐娜. 高分子通报, 2008, (7): 66~76.
- [5] 叶露, 李玉萍, 刘燕群, 梁伟红, 秦小立. 广东农业科学, 2014, (4): 68~74.
- [6] Lam L V, Thanh T, Trang L T T. Genetic Diversity in Plants. Berlin; Springer International Publishing; Caliskan M, 2012, 433~456.
- [7] 张立群, 张继川, 王锋, 刘实忠. 中国橡胶, 2013, 21(13): 18~20.
- [8] Sakdapipanich J T, Rojruthai P. Natural Rubber Materials. Cambridge; Royal Society of Chemistry, 2013, 28~52.
- [9] Cornish K. Biosynthesis of Natural Rubber (NR) in Different Rubber-producing Species. Cambridge; Woodhead Publishing, 2014,

- 3~29.
- [10] Katzenberg F, Tiller J C. *Polym Phys*, 2016, 54(14): 1381~1388.
- [11] Nghiem T T, Phan T N, Kawahara S. *Green Process Synth*, 2018, 7(5): 399~403.
- [12] Wei Y C, Liu G X, Zhang L, Zhao F C, Liao S Q, Luo M C. *Polymer*, 2020, 193.
- [13] Huang C, Huang G S, Li S Q, Luo M C, Liu H, Fu X, Qu W, Xie Z T, Wu J R. *Polymer*, 2018, 154: 90~100.
- [14] Puskas J E, Helfer C A. *Rubber Chem Technol*, 2018, 91(4): 683~700.
- [15] Yu W W, Xu W Z, Xia J H, Wei Y C, Liao S Q, Luo M C. *Polymer*, 2020, 194: 1~6.
- [16] Wei Y C, Liu G X, Zhang H F, Zhao F, Luo M C, Liao S Q. *Polymer*, 2019, 183: 1~7.
- [17] Albouy P A, Sotta P. *Advances in Polymer Science*. Berlin: Springer, 2017, 167~205.
- [18] Bottier C. *Advances in Botanical Research*. London: Academic Press Ltd-Elsevier Science Ltd; Nawrot R, 2020, 201~237.
- [19] 赵立广, 丁丽, 李建伟, 李艺璇, 黄红海, 桂红星. *弹性体*, 2017, (27): 74~79.
- [20] Berthelot K, Peruch F, Lecomte S. *Biochimie*, 2016, 127: 258~270.
- [21] Wang X, Shi M, Lu X, Ma R, Wu C, Guo A, Peng M, Tian M M. *Protemo Science*, 2015, 8(35): 1~10.
- [22] Habiba M A, Yuen G C, Othman F, Zainudin N N, Latiff A A, Ismail M N. *Biochem Cell Biol*, 2017, 95(2): 232~242.
- [23] Berthelot K, Lecomte S, Estevez Y, Peruch F. *Biochimie*, 2014, 106: 1~9.
- [24] Yeang H Y, Arif S A M, Yusof F, Sunderasan E. *Methods*, 2002, 27: 32~45.
- [25] Wititsuwannakul R, Pasitkul P, Kanokwiroon K, Wititsuwannakul D. *Phytochemistry*, 2008, 69(2): 339~347.
- [26] 杨姣, 高天明, 桂红星, 郭建峰, 黄茂芳. *广东化工*, 2014, (24): 80~81.
- [27] Havanapan P O, Bourchookarn A, Ketterman A J, Krittanai C. *J Proteomics*, 2015, 11: 1~10.
- [28] Kamarrudin M F, Abd-Rahman N. *J Trop Plant Physiol*, 2018, 10(1): 11~22.
- [29] Wang S, Liu J H, Wu Y X, You Y W, He J Y, Zhang J C, Zhang L Q, Dong Y Y. *Anal Biochem*, 2016, 499: 34~42.
- [30] Qi N L, Li P W, Zeng X H, Huang H H, Yang Z M, Gong X. *Adv Mat Res*, 2013, 815: 722~726.
- [31] Fu X, Huang C, Zhu Y, Huang G S, Wu J R. *Polymer*, 2019, 161: 41~48.
- [32] 吴龙梅, 王勃翔, 田鹏, 周荣杰, 廖双泉. *高分子通报*, 2015, (6): 60~66.
- [33] 马立胜, 廖小雪, 陈永平, 李新红, 廖双泉. *材料科学与工程学报*, 2011, 29, (5): 766~769.
- [34] Vaysse L, Bonfils F, Sainte-Beuve J, Cartault M. *Polymer Science: A Comprehensive Reference*. Amsterdam: Elsevier Science, 2012, 281~293.
- [35] Liengprayoon S, Chaityut J, Siroth K, Bonfils F, Sainte-Beuve J, Dubreucq E, Vaysse L. *Eur J Lipid Sci Tech*, 2013, 115(9): 1021~1031.
- [36] Bottier C, Gross B, Wadeesirisak K, Srisomboon S, Jantarasunthorn S, Musigamart N, Roytrakul S, Liengprayoon S, Vaysse L, Kunemann P, Vallat M F, Mougin K. *Colloids Surf A*, 2019, 570: 487~498.
- [37] 李婧, 刘宏超, 王启方, 魏丽娜, 高新生, 原程, 余和平. *材料导报*, 2015, (29): 284~288.
- [38] Rodphukdeekul S, Liengprayoon S, Santisopasri V, Siroth K, Bonfils F, Dubreucq E, Vaysse L. *Kasetsart J*, 2008, 42(2): 306~314.
- [39] Bonfils F, Ehabe E E, Nkeng G E. *Recent Research and Development of Bioenergy*. Kerala: Transworld Research Network, 2006, 1~23.
- [40] Bae S W, Jung S, Choi S C, Kim M Y, Ryu S B. *Molecules*, 2020, 25(21): 1~13.
- [41] Hasma H, Subramaniam A. *J Nat Rubber Res*, 1986, 1: 30~40.
- [42] Liengprayoon S, Vaysee L, Jantarasunthorn S, Wadeesirisak K, Chaityut J, Srisomboon S, Musigamart N. *Proc IRC Int Rubber Conf*, 2017, 645~649.
- [43] 范龙飞. *天然橡胶水溶物的提取、分析及其对天然橡胶的影响*. 海口: 海南大学, 2013.
- [44] 孙永梅, 刘丽杰, 冯明芳, 王军虹, 苍晶, 李速, 包雨卓. *东北农业大学学报*, 2015, 46(7): 95~102.
- [45] Bellacicco S, Prades A, Char C, Vaysse L, Granet F, Lacote R, Gohet E, Flori A, Sainte B, Bonfils F. *J Rubber Res*, 2018, 21: 224~235.
- [46] 黄亮亮, 吴子辰, 王惠聪. *植物生理学报*. 2021, 57(5): 983~992.
- [47] Moreno R M B, Mattoso L H C, Ferreira M. *Sci Agric*, 2005, 2:122~126.
- [48] 袁天元. *金属离子对天然橡胶老化性能影响的研究*. 海口: 海南大学, 2017.
- [49] Puskas J E, Gautriaud E, Deffieux A, Kennedy J P. *Prog Polym Sci*, 2006, 31(6): 533~548.
- [50] Sakdapipanich J, Kalah R, Nimpaiboon A, Ho C C. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, 2015, 466:100~106.
- [51] Tanaka Y, Kawahara S, Tangpakdee J. K. *Kgk-kaut Gummi Kunst*, 1997, 50: 6~11.

- [52] Cornish K, Wood D F, Windle J J. *Planta*, 1999, 210: 85~96.
- [53] Gaboriaud F, De Gaudemaris B, Rousseau T, Derclaye S, Dufrene Y F. *Soft Matter*, 2012, 8(9): 2724~2729.
- [54] Rochette C N, Crassous J J, Drechsler M, Gaboriaud F, Eloy M, De Gaudemaris B, Duval J F. *Langmuir*, 2013, 29(47): 14655~14665.
- [55] Ho C C, Muramatsut K, Ohshim H A, J *Colloid Interface Sci*, 1996, 178: 442~445.
- [56] Gomez J B, Subramaniam A. *Kuala Lumpur*, 1986, 2: 510~524.
- [57] Slier D J, Goodrich T M, Cornish K, Stafford A E, McKeon T A. *Plant Physiol Biochem*, 1997, 35: 881~889.
- [58] Cornish K. D F W, John J. *Windle Planta*, 1999, 210: 85~96.
- [59] Reis D O G, Menut P, Bonfils F, Vaysse L, Hemar Y, Sanchez C. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, 2015, 482: 9~17.
- [60] Nawamawat K, Sakdapipanich J T, Ho C C, Ma Y, Song J, Vancso J G. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, 2011, 390: 157~166.
- [61] Stavely F W, Biddison P H, Forster M J, Dawson H G, Binder J L. *Rubber Chem Technol*, 1961, 34(2): 423~432.
- [62] Brydson J B. *Rubber Chemistry*. London: Applied Science Publisher, 1978, 11~13.
- [63] 朱寒, 白志欣, 赵姜维, 零萍, 吴一弦. *高分子学报*, 2012, (5): 571~579.
- [64] Pan Y, Xu T, Yang G W, Jin K, Lu X B. *Inorg Chem*, 2013, 52(6): 2802~2808.
- [65] Tarachiwin L, Sakdapipanich J, Ute K, Kitayama T, Tanaka Y. *Biomacromolecules*, 2005, 6: 1851~1857.
- [66] Tangpakdee J, Tanaka Y, Koyama T. *Phytochemistry*, 1997, 45: 275~281.
- [67] Wei Y C, Xia J H, Zhang L, Zheng T T, Liao S Q. *Colloid Polym Sci*, 2020, 298(9): 1263~1271.
- [68] Archer B L, Audley B G. *Botanical Journal of the Linnean Socicly*, London: The Linnean Society of London, 1986, 94, 181~196.
- [69] Cornish K. *Phytochemistry*, 2001, 57: 1123~1134.
- [70] Kawahara S, Kakubo T, Sakdapipanich J T, Isono Y, Tanaka Y. *Polymer*, 2000, 41: 7483~7488.
- [71] Rojruthai P, Sakdapipanich J T, Takahashi S, Hyegin L, Noike M, Koyama T, Tanaka Y. *J Biosci Bioeng*, 2010, 109(2): 107~114.
- [72] Lynen F. *J Rubber Res Inst Malaya*, 1969, 21: 389~406.
- [73] Tanaka Y. *Rubber Chem Technol*, 2001, 74: 1~21.
- [74] Sakdapipanich J T, Rojruthai P. *Biotechnology*, 2012, 10: 213~218.
- [75] Tanaka Y. *Prog Polym Sci*, 1989, 14: 339~371.
- [76] Sakdapipanich J T. *J Biosci Bioeng*, 2007, 103(4): 287~292.
- [77] Oouchi M, Ukawa J, Ishii Y, Maeda H. *Biomacromolecules*, 2019, 20(3): 1394~1400.
- [78] Nun A P, Wisunthorn S, Pichaiyut S, Vennemann N, Nakason C. *Ind Crop Prod*, 2018, 118: 38~47.
- [79] Rolere S, Char C, Taulemesse J M, Bergeret A, Sainte-Beuve J, Bonfils F. *J Appl Polym Sci*, 2016, 133(9): 1~11.
- [80] Wu J R, Qu W, Huang G S, Wang S Y, Huang C, Liu H. *Biomacromolecules*, 2017, 18(6): 1705~1712.
- [81] Nawamawat K, Sakdapipanich J, Mekkiengkrai D, Tanaka Y. *Kgk-kaut Gummi Kunst*, 2008, 61(10): 518~522.
- [82] Tanaka Y, Tarachiwin L. *Rubber Chem Technol*, 2009, 82(3): 283~314.
- [83] Vist M R, Davis J H. *Biochemistry*, 1990, 29(2): 451~464.
- [84] 白炳莲, 韦珏, 王海涛, 李敏. *化学通报*, 2013, 76(2): 167~170.
- [85] Tarachiwin L, Sakdapipanich J, Ute K, Kitayama T, Tanaka Y. 2005, 6: 1858~1863.
- [86] Kitaura T, Kobayashi M, Tarachiwin L, Kum O H, Matsuura A, Fushihara K, Ute K. *Macromol Chem Phys*, 2018, 219(3): 1~11.
- [87] 刘杰. *顺式聚异戊二烯的网络结构设计及性能效应*. 广州: 华南理工大学, 2017.
- [88] Tarachiwin L, Sakadpipanich J T, Tanaka Y. *Rubber Chem Technol*, 2003, 76, 1185~1193.
- [89] 秦彤, 刘浩, 党帅营. *特种橡胶制品*, 2019, 40(5): 15~20.
- [90] Zhao F C, Guan J, Bai W N, Gu T T, Liu H, Liao S Q. *IOP Conf Ser: Mater Sci Eng*, 2018, 452: 1~6.
- [91] Liu J, Tang Z H, Huang J, Guo B C, Huang G S. *Polymer*, 2016, 97: 580~588.
- [92] Ratnayake U N, Kumara P, Siriwardene T, Prasad A, Rohanadeepa V C. *J Rubber Res Ins Sri*. 2011, 91: 1~14.
- [93] 蔡克平, 李普旺, 刘元, 陈德, 高天明. *橡胶科技*, 2014, 2: 18~22.
- [94] Wei Y, Zhang H, Wu L, Jin L, Liao S. *Moj Polym Sci*, 2017, 1(6): 197~199.
- [95] Kawahara S, Takano K, Yunyongwattanakorn J, Isono Y, Hikosaka M, Sakdapipanich J T, Tanaka Y. *Polym J*, 2004, 36(5): 361~367.
- [96] Zhou Y B, Kosugi K, Yamamoto Y, Kawahara S. *Polym Adv Technol*, 2017, 28(2): 159~165.

- [97] Toki S, Sureerut A, Jitladda S, Sakdapipanich J, Rubber Chem Technol, 2008, 81: 754~766.
- [98] Tosaka M, Kohjiya S, Murakami S, Poompradub S, Ikeda Y, Toki S, Sics I, Hsiao B S. Rubber Chem Technol, 2004, 77(4): 711~723.
- [99] 周莎, 刘勇, 丁玉梅, 安琰, 阎华, 谢鹏程, 杨卫民. 粘接, 2010, 31(11): 68~71.
- [100] 吴绍吟. 橡胶科技, 1995, 6: 28~34.
- [101] 程炳坤. 本征型自愈合酰胺基弹性体的制备与研究. 广州: 华南理工大学, 2018.
- [102] 黄秋萍. 基于配位键和离子氢键构建的可自愈合超分子弹性体的合成及表征. 广州: 华南理工大学, 2019.
- [103] 杜森, 王小蕾, 汤琦, 曹兰, 宗成中. 合成橡胶工业, 2021, 44(4): 318.
- [104] 黄成, 黄光速, 李世其, 罗明超. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(9): 53~58.
- [105] Toki S, Che J, Rong L, Hsiao B S, Amnuaypornsi S, Nimpai boon A, Sakdapipanich J. Macromolecules, 2013, 46(13): 5238~5248.
- [106] Musto S, Barbera V, Guerra G, Galimberti M. Adv Ind Eng Polym Res, 2019, 2(1): 1~12.
- [107] Candau N, Chazeau L, Chenal J M, Gauthier C, Munch E. Phys Chem Chem Phys, 2016, 18(5): 3472~3481.
- [108] 袁德彬, 胡录伟, 夏科伟, 杨维建, 黄照力. 橡胶科技, 2015, 13(4): 24~27.
- [109] 石太平, 王坤, 王晓雷. 橡胶科技, 2018, 38(2): 91~92.
- [110] 朱宏明, 吴晓卫, 吕民, 杨海燕. 中国橡胶, 2012, 28(9): 91~93.
- [111] Sansatsadeekul J, Sakdapipanich J, Rojruthai P. J Biosci Bioeng, 2011, 111(6): 628~634.
- [112] Srisomboon S, Wadeesirisak K, Vaysse L, Sainte B J, Musigamart N, Liengprayoon S, Bonfils F, Rattana por n K, Bottier C. J Rubber Res, 2021, 24(1): 27~39.
- [113] Rolere S, Liengprayoon S, Vaysse L, Sainte B J, Bonfils F. Polym Test, 2015, 43: 83~93.
- [114] Nimpai boon A, Sriring M, Sakdapipanich J T. J Appl Polym Sci, 2016, 133(31): 1~9.

Effect of None Rubber Components on Relationship between Structure and Performance of Natural Rubber

BAO Ke-xu¹, FU Rong-zhen¹, HAN Dong-li^{1,2}, LI Rui-yun³, WU Yi-fan³, DONG Yi-yang⁴,
LIU Jia-hui⁵, ZHANG Ji-chuan^{1,2*}

(1. *Beijing Engineering Research Center of Advanced Elastomers, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China*; 2. *Engineering Research Center of Elastomer Materials Energy Conservation and Resources of Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China*; 3. *Chemical Industry Productivity Promotion Center of China, Beijing 100723, China*; 4. *College of Life Science and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China*; 5. *Analytical Instrumentation Center, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China*)

Abstract: Natural rubber (NR) includes about 3 wt%~7 wt% none rubber components (NRCs). It is the NRCs that have transferred the structure of NR from linear to supramolecular by the means of non-covalent interactions such as hydrogen bonding, ionic bonding. The above unique structure has given irreplaceable properties such as strain induced crystallization, modulus self-recovery after shearing and good adhesion to metal compared with Isoprene Rubber (IR). Because of the above properties, NR has widely used in aviation tires, engineering tires, tank roadwheels, air springs and other extreme service conditions. In this article, we make a systematic and comprehensive summary of this field based on effects of NRCs on relationship between supramolecular structure and performance of NR. The species, content and methods for determining content of NRCs have firstly introduced; three aspects are discussed in more detail: the structure of modified end groups of polymer, the mechanism for supramolecular structure and the relationship between the structure and performance. Meanwhile, the future direction of development is discussed as well.

Key words: Natural rubber; None rubber components; Protein; Phospholipid; Supramolecular network aggregation structure