

测试·分析

橡胶树不同采集时段天然橡胶性能的研究

谢全亮, 何欢

(石河子大学 生命科学学院和农学院, 新疆 石河子 832003)

摘要:研究橡胶树割胶后不同采集时段天然橡胶(NR)的相对分子质量及其分布、热稳定性、交联密度,提出高品质大相对分子质量NR的采集方法。结果表明,橡胶树割胶后采集时段为30~45 min NR的相对分子质量大、相对分子质量分布窄、热稳定性好、交联密度大,商业采集高品质大相对分子质量NR应集中在这个时段。

关键词:天然橡胶;割胶;采集时段;相对分子质量;热稳定性;交联密度

中图分类号: TQ332.1

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2021)10-0779-05

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2021.10.0779



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

天然橡胶(NR)是关系民生、医疗、航天和国防等领域的重要战略物资^[1]。巴西三叶橡胶树是唯一的NR生产作物,因叶枯病以及原始植地的破坏,全球NR产量已达到极限^[2]。我国80%以上的NR依赖进口,因此提高NR的单产量、获取优质NR以及寻找新的产胶植物,是我国工农业生产发展和国防安全需求亟待解决的重要问题。

2017年,欧盟评估世界27种稀缺原材料中,NR是唯一的生物原料,这充分说明NR在稀缺资源中的重要地位^[3-4]。根据天然橡胶生产国协会(ANRPC)报告显示,我国已连续多年成为全球NR消费量最高的国家^[5],而我国NR年产量不足年消费量的20%,远低于国际公认30%的自给率安全保障线。目前,每年因橡胶树病害和12%~50%的采收割胶死皮发生率,导致NR损失率高达40%左右^[6],这对NR的品质、产量以及产业影响较为严重。另外,我国在大相对分子质量NR获取方面的研究鲜有报道。

对比热研73397,PR107和RRIM600品系橡

胶树的生理特性^[7]发现,热研73397品系橡胶树是一个较耐刺激且高产的品种。吴翠等^[8]对不同品系橡胶树天然胶乳的化学成分研究发现,各品系橡胶树NR的性能存在差异,其中RRIM600品系橡胶树NR的物理性能最好。随后又对不同树龄橡胶树NR的性能进一步研究^[9],发现PR107品系橡胶树NR的交联密度大于其他品系橡胶树NR。宁家胜等^[10]以热研873、热研73397和湛试93114品系橡胶树为研究对象,发现热研73397品系橡胶树天然胶乳的总固体量和干胶含量最高,而湛试93114品系橡胶树NR的力学性能最好。孔令伟^[11]对不同产地和不同季节NR的微观结构与性能差异进行系统研究发现,在夏季天然胶乳的平均粒径最小、分布最窄,NR的平均相对分子质量最大,冬季天然胶乳平均粒径最大、分布最宽,NR的平均相对分子质量最小,热稳定性最好。另一方面冬季NR的抗湿滑性最好,其次是秋季NR,夏季NR的抗湿滑性最差。范丹等^[12]对不同割龄的RRIM600品系橡胶树天然胶乳的组分及性能研究

基金项目:国家自然科学基金资助项目(32060072);中国博士后科学基金面上资助项目(2021M693872);石河子大学高层次人才科研启动项目(RCZK202046)

作者简介:谢全亮(1987—),男,新疆塔城人,石河子大学副教授,博士,主要从事天然橡胶农业工程的研究。

E-mail: xiequanliang001@163.com

引用本文:谢全亮,何欢. 橡胶树不同采集时段天然橡胶性能的研究[J]. 橡胶工业, 2021, 68(10): 779-783.

Citation: XIE Quanliang, HE Huan. Study on properties of NR in different collection periods of *Hevea brasiliensis*[J]. China Rubber Industry, 2021, 68(10): 779-783.

发现:28年割龄的橡胶树天然胶乳的平均粒径较小、分布范围较窄,且分散性较好;20年割龄的橡胶树NR的门尼粘度和塑性初值较大,20和28年割龄的橡胶树NR的撕裂强度和拉伸强度较大。但是在橡胶树割胶后不同采集时段NR的相对分子质量及力学性能方面还需进一步深入研究。

橡胶树割胶后外施乙烯和茉莉酸以及实施多次割胶刺激,可使流胶时间延长而达到增产的目的^[13]。多次割胶刺激会使NR生物合成过程中的关键调控因子在乳管层和胶乳中呈高表达量,从而促进排胶而增产^[14]。随着NR价格的波动,高品质NR市场需求也随之起伏不定。

NR是以聚顺式异戊二烯为主要成分的天然高分子聚合物。天然胶乳中90%以上的成分是NR,还含有少量糖分、蛋白质和脂肪酸。通常商业NR是由巴西三叶橡胶树采收的天然胶乳经凝固、清洗、干燥以及筛选等一系列工序制成的弹性体。但是采集天然胶乳时,因采集时间和品种不同,NR的相对分子质量和品质是不同的。

本工作通过对比橡胶树割胶后不同采集时段NR的相对分子质量及其分布、热稳定性、交联密度,提出大相对分子质量NR的采集方法,为商业化获取高品质大相对分子质量NR提供参考。

1 实验

1.1 主要原材料

取自中国热带农业科学院橡胶所3—5棵树龄和长势相同的热研73397品系橡胶树,清除树干割面上的残胶,按照前期割胶纹理用橡胶割刀进行割胶,随后在流胶的时间点每隔15 min采集天然胶乳,总共用20个50 mL试管保存。

1.2 主要设备和仪器

Sorvall ST16R型立式超速冷冻离心机,美国赛默飞世尔科技公司产品;DZF-6250型台式真空干燥箱,上海合恒仪器设备有限公司产品;PL-GPC220型凝胶渗透色谱(GPC)仪,美国安捷伦公司产品;MV2-90E型门尼粘度仪,无锡蠡园电子化工设备有限公司产品;Perkin-ElmerTG-8热重(TG)分析仪,美国珀金埃尔默公司产品;VTMR型核磁共振交联密度仪,上海纽迈电子科技有限公司

公司产品。

1.3 试样制备

1.3.1 样品前处理

采集后的样品按照5 mL均分,再以转速20 000 r·min⁻¹的离心,去除上层液体以初步除水;底层浓缩胶乳放至2 mL EP管中,再置于真空烘箱内在65 °C下烘烤2~3 h,制得干胶。

1.3.2 测试样品准备

将干胶取出放置至室温,用干净的刀片分割干胶,称量5 mg置于2 mL的EP管,再加入1 mL色谱级甲苯,EP管用密封胶条密封后固定在样品板上,放在35 °C恒温摇床中以转速180 r·min⁻¹振荡6~8 h,至干胶完全溶于甲苯中;干胶的甲苯溶液以转速12 000 r·min⁻¹离心5 min;用厚度为0.45 mm的滤膜过滤1次,收集过滤样品,制备终浓度为5 mg·mL⁻¹的NR甲苯溶液,该溶液在-20 °C下保存备用。

1.4 测试分析

1.4.1 GPC分析

在GPC仪进样管端的甲苯瓶中添加足够量的色谱级甲苯溶液,出废液管端的废液瓶清空;启动机器,通过甲苯循环将所有管路气泡排出,连接GPC软件,选择标准曲线;点开软件中Instrument Control选项;进样器不用管-单元泵点瓶填充,设置液面,TCC温度调到30 °C;RID温度调到30 °C,开启进液;打开冲洗阀,单元泵设置流速为5 mL·min⁻¹,冲洗5~10 min;再设置进液流速为1 mL·min⁻¹,关闭冲洗阀,开始出现基线;待基线平稳平滑后,选择Instrument Method选项,在Monitor选项中选择压力和RID信号,等待5 h左右RID信号基本跑平(0.5 h内观察基线在100以内上下波动,确认误差较小);然后将1 mL样品上清液用上样器吸取,再注入进样孔内,切勿注入气泡;点击软件Start Sequence选项进样测试,随后每0.5 h测试1个样品。GPC仪主要测试NR的相对分子质量及其分布,待GPC谱无杂峰后,导出测试数据并积分处理。

1.4.2 TG分析

NR的TG分析用TG分析仪进行,氮气气氛,氮气流速为50 mL·min⁻¹,升温速率为10 °C·min⁻¹,

温度为0~600 ℃,样品质量为10 mg。

1.4.3 交联密度

NR的交联密度采用核磁共振交联密度仪测试,样品质量为1 g,形状为5 mm×5 mm正方形,共振频率为22. 612 MHz,磁感应强度为9. 53 T,探头采用直径为15 mm的新型线圈,实验室环境温度控制在32 ℃。

2 结果与讨论

2.1 不同采集时段NR的相对分子质量

用GPC测定NR的相对分子质量,得到NR的峰位相对分子质量($\overline{M}_p$)、数均相对分子质量($\overline{M}_n$)、重均相对分子质量($\overline{M}_w$)、Z均相对分子质量($\overline{M}_z$)、Z+1均相对分子质量($\overline{M}_{z+1}$)、粘均相对分子质量($\overline{M}_v$)和多分散性指数(PD)见表1。

表1 不同采集时段NR的相对分子质量					
Tab. 1 Molecular weights of NR in different collection periods					
项目	采集时段/min				
	0~15	15~30	30~45	45~60	60~75
$\overline{M}_p$	288 538 ±534	319 424 ±359	332 713 ±231	453 949 ±141	495 123 ±85
$\overline{M}_w$	420 679 ±178	324 639 ±209	514 899 ±216	513 380 ±138	425 498 ±115
$\overline{M}_n$	221 164 ±125	206 295 ±201	284 125 ±198	299 875 ±188	296 205 ±99
$\overline{M}_z$	1 145 550 ±974	644 343 ±221	1 273 678 ±694	1 058 239 ±632	773 219 ±201
$\overline{M}_{z+1}$	1 890 350 ±170	933 590 ±497	2 046 114 ±631	1 581 670 ±611	1 225 241 ±441
$\overline{M}_v$	1 037 491 ±800	600 859 ±267	1 161 167 ±555	981 764 ±221	779 791 ±238
PD	2.83±0.12	2.32±0.06	2.69±0.07	2.53±0.03	2.12±0.04

从表1可以看出,所有采集时段NR的 $\overline{M}_w$ 都达到指标($>1.5\times10^5$),在30~45 min时段采集的NR相对分子质量总体较大。

2.2 不同采集时段NR的相对分子质量分布

不同采集时段NR的相对分子质量分布及门尼粘度见表2。

从表2可以看出:采集时段为0~15和60~75 min NR的 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 较小,采集时段为30~45 min NR的 $\overline{M}_w$ 和 $\overline{M}_n$ 总体较大, $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 最大,相对分子质量分布最窄,门尼粘度最高。NR的门尼粘度与其相对分子质量有一定相关性,相对分子质量越大,门尼粘度越高。

表2 不同采集时段NR相对分子质量分布及门尼粘度
Tab. 2 Molecular weight distributions and Mooney viscosities of NR in different collection periods

项 目	采集时段/min				
	0~15	15~30	30~45	45~60	60~75
$\overline{M}_w$	420 679	324 639	514 899	513 380	425 498
$\overline{M}_n$	221 164	206 295	284 215	299 875	296 205
$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	1.90	1.57	1.81	1.71	1.44
门尼粘度[ML (1+4) 100 ℃]	75	74	81	76	73

2.3 不同采集时段NR的TG分析

不同采集时段NR的TG分析热降解特征温度见表3。

从表3可以看出:不同采集时段NR的热降解反应均为一步反应且都比较完全;采集时段为30~45 min NR的初始降解温度、终止降解温度、最大降解速率温度均高于其他采集时段NR,其热稳定性最佳。

表3 不同采集时段NR的TG分析热降解特征温度
Tab. 3 TG analysis thermal degradation characteristic temperatures of NR in different collection periods ℃

项 目	采集时段/min				
	0~15	15~30	30~45	45~60	60~75
初始降解温度	377.181	380.189	387.269	380.274	381.443
最大降解速率 温度	416.161	418.324	419.448	411.219	411.935
终止降解温度	436.407	439.046	446.479	436.246	442.319

2.4 不同采集时段NR的交联密度

交联密度是衡量NR物理性能和耐老化性能的重要指标之一,交联密度越大的NR耐老化性能和物理性能越好。不同采集时段NR的交联密度与参数见表4。

表4 不同采集时段NR的交联密度与参数
Tab. 4 Crosslinking densities and parameters of NR in different collection periods

项 目	采集时段/min				
	0~15	15~30	30~45	45~60	60~75
A/%	46.11	47.96	42.13	49.27	42.04
T_2 /ms	4.01	4.03	4.12	4.06	4.09
$q_{Mrl}\times10^{-5}$	8.54	7.64	8.96	7.77	8.96
B/%	52.49	51.48	57.46	50.56	57.55
交联密度 $\times10^5$ / (mol·cm ⁻³)	6.69	6.35	6.86	6.39	6.84

注:A为交联部分信号所占整个信号的比例; T_2 为横向弛豫时间; q_{Mrl} 为Mrl(样品玻璃态温度下的残余偶极矩)对应的 q (交联部分各向异性率);B为悬链尾部分信号所占整个信号的比例。

从表4可以看出,采集时段为30~45 min NR的 T_2 最长, q_{MFI} 最大, B 较大,因此交联密度最大。

综上分析可知,在割胶时采集时段为30~45 min NR的相对分子质量大、相对分子质量分布窄、热稳定性好、交联密度大,商业采集高品质大相对分子质量NR应集中在这个时段。

3 结语

NR广泛应用于工业和生活等多个领域,是重要的国防战略物质。目前,巴西三叶橡胶树仅生长热带地区,单产量已经接近极限,而我国是NR进口大国,当前NR的自产量难以满足工农业和国防产业对NR急剧增长的刚性需求^[14],因此提高橡胶树单产量及获取优质NR是橡胶树种植和NR加工行业的重点课题。通过不同树龄橡胶树NR性能分析可以选定橡胶树最佳割龄^[15],但NR的相对分子质量与NR周期性产量问题还需进一步研究。对不同季节和不同产地收获的NR性能分析^[16-18]得出,生长环境因素对NR性能影响很大,但研究还有待深入。对割胶月份^[19]和割胶方式^[20]对NR性能影响的研究得出,气刺微割因短割线特征,不仅降低死皮病发病率,而且具有割速快和耗皮少的优势。目前研究者已在采收天然胶乳研究方面有所建树,在橡胶树产胶机理方面也有较深入的研究,同时在橡胶树基因组学^[21-23]、乙烯刺激橡胶树增产机制问题^[24],以及在NR稀缺资源争夺和分配不确定性问题^[25]等方面都有涉及。

本研究通过采收橡胶树不同采集时段的NR,测定NR的相关理化性能,以确定高相对分子质量NR的最佳采集时段,适于从橡胶树NR的相对分子质量测定获取信息,为获取高相对分子质量NR和促进NR商业多元化发展提供理论参考。

参考文献:

- [1] CORNISH K, KOPICKY S L, MCNULTY S K, et al. Temporal diversity of *Taraxacum kok-saghyz* plants reveals high rubber yield phenotypes[J]. *Biodiversitas Journal of Biological Diversity*, 2016, 17(2): 847-856.
- [2] 谢全亮,李鸿彬,王旭初. 橡胶草90年来主要研究成果及最新研究进展[J]. *植物科学学报*, 2019, 37(3): 404-412.
- [3] CORNISH K. Similarities and differences in rubber biochemistry among plant species[J]. *Phytochemistry*, 2001, 57(7): 1123-1134.
- [4] 朱永康. 欧盟将天然橡胶列为稀缺原材料名单[J]. *橡胶科技*, 2017, 15(11): 15.
- [5] ZHU Y K. Natural rubber was listed by EU as a scarce raw material[J]. *Rubber Science and Technology*, 2017, 15(11): 15.
- [6] International Rubber Study Group. Rubber Statistical Bulletin[Z]. Singapore: Internationale Rubber Study Group, 2015: 10-12, 69.
- [7] CHEN S C, PENG S Q, HUANG G X, et al. Association of decreased expression of a Myb transcription factor with the TPD (tapping panel dryness) syndrome in *Hevea brasiliensis*[J]. *Plant Molecular Biology*, 2003, 51(1): 51-58.
- [8] 魏芳,校现周. 巴西橡胶树热研7-33-97·PR107·RRIM600生理特性比较[J]. *安徽农业科学*, 2008, 36(18): 7561-7563.
- [9] WEI F, XIAO X Z. Comparison on the physiological characters of three clones Reyan7-33-97, PR107, RRIM600 of Brazil *Hevea brasiliensis*[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2008, 36(18): 7561-7563.
- [10] 吴翠,廖小雪,廖双泉,等. 不同品系橡胶树的组分及生胶性能研究[J]. *中国农学通报*, 2011, 27(16): 7-10.
- [11] WU C, LIAO X X, LIAO S Q, et al. Study on components and raw rubber performance of different strains rubber tree[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2011, 27(16): 7-10.
- [12] 吴翠. 不同品系及不同年份橡胶树所得胶乳及生胶性能研究[D]. 海口:海南大学, 2011.
- [13] 宁家胜,黎燕飞,潘俊任,等. 3种不同品系天然生胶的性能研究[J]. *热带农业工程*, 2019, 43(2): 62-65.
- [14] NING J S, LI Y F, PAN J R, et al. Study on the properties of natural rubber of three different strains[J]. *Tropical Agricultural Engineering*, 2019, 43(2): 62-65.
- [15] 孔令伟. 天然胶的理化性能及不同季节、不同产地的差异性研究[D]. 青岛:青岛科技大学, 2018.
- [16] 范丹,廖小雪,廖双泉,等. 不同割龄RRIM600橡胶树胶乳组分及性能的研究[J]. *橡胶工业*, 2015, 62(12): 735-738.
- [17] FAN D, LIAO X X, LIAO S Q, et al. Composition and properties of natural rubber latex from RRIM600 with different tapping years[J]. *China Rubber Industry*, 2015, 62(12): 735-738.
- [18] YAMASHITA S, TAKAHASHI S. Molecular mechanisms of natural rubber biosynthesis[J]. *Annual Review of Biochemistry*, 2020, 14: 13.
- [19] 谢全亮,于莉,袁博轩,等. 产胶植物蛋白质组研究进展[J]. *热带作物学报*, 2021, 42(2): 599-609.
- [20] XIE Q L, YU L, YUAN B X, et al. Proteomics research progress of rubber-producing plant[J]. *Chinese Journal of Tropical Crops*, 2021, 42(2): 599-609.

- [15] LIU J, SHI C, SHI C C, et al. The chromosome-based rubber tree genome provides new insights into spurge genome evolution and rubber biosynthesis[J]. *Molecular Plants*, 2020, 13 (2) : 336–350.
- [16] CHERIAN S, RYU S B, CORNISH K. Natural rubber biosynthesis in plants, the rubber transferase complex, and metabolic engineering progress and prospects[J]. *Plant Biotechnology Journal*, 2019, 17 (11) : 2041–2061.
- [17] AOKI Y, TAKAHASHI S, TAKAYAMA D, et al. Identification of laticifer-specific genes and their promoter regions from a natural rubber producing plant *Hevea brasiliensis*[J]. *Plant Science*, 2014, 225 : 1–8.
- [18] 文晓君. 不同季节产天然橡胶的结构与性能研究[D]. 海口: 海南大学, 2012.
- [19] 熊延林, 张桂梅, 姜士宽, 等. 不同割胶月份天然橡胶加速贮存前后的性能[J]. *热带农业科技*, 2020, 43 (3) : 16–20.
- XIONG Y L, ZHANG G M, JIANG S K, et al. Effect of tapping time on properties of natural rubber before and after accelerated storage[J]. *Tropical Agricultural Science & Technology*, 2020, 43 (3) : 16–20.
- [20] 廖小雪, 廖双泉, 赵艳芳, 等. 不同割胶方式对天然橡胶性能影响的研究[C]. 第十四届中国橡胶基础研究研讨会会议摘要集. 北京: 中国化工学会橡胶专业委员会、北京化工大学, 2018: 1.
- [21] DAI L J, KANG G J, LI Y, et al. In-depth proteome analysis of the rubber particle of *Hevea brasiliensis* (para rubber tree)[J]. *Plant Molecular Biology*, 2013, 82 : 155–168.
- [22] TONG Z, WANG D, SUN Y, et al. Comparative proteomics of rubber latex revealed multiple protein species of REF/SRPP family respond diversely to ethylene stimulation among different rubber tree clones[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2017 (18) : 958.
- [23] WANG X C, WANG D, SUN Y, et al. Comprehensive proteomics analysis of laticifer latex reveals new insights into ethylene stimulation of natural rubber production[J]. *Scientific Reports*, 2015 (5) : 13778.
- [24] WANG D, XIE Q L, SUN Y, et al. Proteomic landscape has revealed small rubber particles are crucial rubber biosynthetic machines for ethylene-stimulation in natural rubber production[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2019 (20) : 5082.
- [25] 卢鲲, 刘均华, 宋涛. 基于关键链的航天多项目稀缺资源均衡分配[J]. *导弹与航天运载技术*, 2020, 373 (2) : 5–10.
- HU K, LIU J H, SONG T. Balanced allocation of aerospace multi-project scarce resources based on critical chain management[J]. *Missiles and Space Vehicles*, 2020, 373 (2) : 5–10.

收稿日期: 2021-04-13

Study on Properties of NR in Different Collection Periods of *Hevea Brasiliensis*

XIE Quanliang, HE Huan

(Shihezi University, Shihezi 832003, China)

Abstract: The molecular mass and its distribution, thermal stability and cross-linking density of natural rubber (NR) at different collection periods after *Hevea brasiliensis* tapping were studied. The collection method of high-quality and large molecular weight NR was proposed. The results showed that during the collection period of 30 ~ 45 min after tapping, NR had a large molecular weight, narrow molecular weight distribution, good thermal stability and high cross-linking density. Commercial collection of high-quality NR with large molecular weight should be concentrated in this time period.

Key words: NR; tapping; collection period; molecular weight; thermal stability; cross-linking density

欢迎参加“兴达杯”第11届全国橡胶工业用织物和骨架材料
技术研讨会(10月25—28日 昆明)