

· 成果介绍 ·

杜仲胶的研究与开发

严瑞芳

胡汉杰

(中国科学院化学研究所)

(国家自然科学基金委员会化学部)

[摘要] 杜仲胶由于易结晶,长期以来只能作塑料用。杜仲胶硫化高弹性橡胶的成功,使这一材料的研究开发进入新阶段。几年来,中科院化学所杜仲胶组以探索杜仲胶硫化过程机理为中心开展了基础研究及资源综合利用开发。从理论上发现了杜仲胶硫化过程三阶段,杜仲胶的“橡-塑”二重性及其临界转变的定量规律;以三阶段材料为基础提出了“杜仲胶材料工程学”的设想;提出了橡-塑统一材料谱概念,并根据杜仲胶在此材料谱中位置,用过渡性观点解释了它的硫化过程三阶段及其“橡-塑”二重性在应用开发方面,以三阶段材料为基础,形成了系列专利技术。在上述工作带动下,杜仲资源的综合开发,已形成了以杜仲胶为中心的,包括医药、饮料、各类功能材料的系列开发工程。为橡胶工业提供后备战略资源的杜仲胶开发,前景光明。

杜仲胶,又名古塔波胶,是产于杜仲树的一种天然高分子材料。其化学组成与天然橡胶相同,但分子构型上两者存在着顺、反的差异。天然橡胶是顺式-聚异戊二烯,杜仲胶是反式-聚异戊二烯,仅此差别,则导致了前者是优良的高弹性材料,一百多年来在橡胶工业中一直发挥着重要作用;而杜仲胶却因其是结晶型硬质材料,用途不大,因而长期得不到发展。中国科学院化学所硫化杜仲胶高弹性体的发现,使这一材料的研究进入了新的阶段,从此改变了经典高分子专著中有关杜仲胶只能作硬质塑料的论述^[1,2]。

杜仲树是我国的特有资源,它可在我国南自五岭,北至长城的广阔地区内普遍种植。它适于在山区或贫脊地区生长,不和粮食争地,其适应性及可种植范围是天然橡胶树所无法比拟的,因此是我国的一种潜在资源优势。基于杜仲胶的这种资源优势,中国科学院化学所杜仲胶组在国家自然科学基金支持下,开展了以探索杜仲胶硫化过程机理与材料性能关系为中心的基础研究及杜仲资源综合利用的应用基础研究。经过几年的工作,在基础研究和新材料开发方面已取得了丰硕成果。

基础研究方面的主要成果如下:

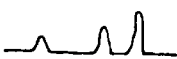
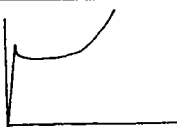
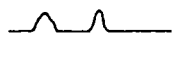

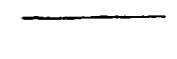
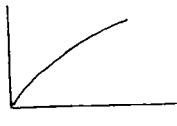
1. 指出了杜仲胶微观链结构具有三个主要特征:双键、柔性及反式结构的有序性^[3]。双键可进行硫化交联;链的柔性是构成弹性链的基础;而反式链结构的有序性决定了杜仲胶易于结晶。通过深入研究,我们发现杜仲胶的结晶特点并不仅仅受链的有序性支配,通过对双键硫化,进行交联,可有效地抑制结晶,一旦结晶被完全抑制,微观链柔性对弹性的贡献就会显示出来,

本文于1993年5月11日收到。

并使杜仲胶获得高弹性。

2. 发现了杜仲胶硫化过程存在着受交联度控制的三个阶段,这三个阶段分别对应着宏观上具有不同性能的三种材料状态^[3,4]。A阶段:结晶型线性热塑性高分子;B阶段:结晶型交联网络热弹性高分子;C阶段:无定型交联网络橡胶弹性高分子(表1)。三个阶段的发现,是继刚性链高分子——热固性酚醛树脂固化过程三阶段原理之后,有序柔性链高分子交联过程认识的新进展。

表1 杜仲胶硫化过程的三阶段

阶段	交联度	DSC曲线	拉伸 $\sigma-\epsilon$	特征
A阶	零交联度	 多重结晶熔融峰		热塑性材料
B阶	低交联度	 高熔融峰消失		热弹性材料
C阶	临界交联度	 结晶峰全消失		橡胶

3. 实现杜仲胶由结晶型交联网络向无定型弹性网络的转变的关键是控制临界交联度。即这种转变具有临界转变的特征,并呈现定量规律。

4. 杜仲胶弹性网络交联点间分子链存在着确定的构象规整性(已为红外光谱证实),因此这种弹性网络动态力学内耗峰很低^[5],动态拉伸疲劳性能优异。这种交联弹性网络,不能用无规线团模型来描述(图1),而应采取新的“有序交联网络”模型来认识。



图1 两种不同的交联网络模型

5. 硫化过程不同性能的三个阶段,赋予了杜仲胶三种不同的用途:A阶段,可作热塑性功能塑料;B阶段,可用作形状记忆材料;C阶段,可用作橡胶型材料^[4]。因此,其用途覆盖了高分子材料科学的塑料、热塑弹性体、橡胶三大领域,从而使杜仲胶的研究系统化,并提出了“杜仲胶材料工程学”这一新的设想(图2)。

6. 硫化过程三阶段所揭示的杜仲胶的橡-塑二重性,并不是一种孤立现象,这与它在典型高分子材料中所处的特殊位置有关。如果我们将一组典型高分子材料,按其性能如, T_g 、 T_m 等由低到高顺序排列在一个表中,可以看出,表的左半部是一组典型橡胶,右半部是一组典型塑料,而杜仲胶则正好处在从橡胶到塑料的过渡区内。因此,杜仲胶所显示的三个阶段的转变,正是其过渡特性的表现。也由于杜仲胶过渡特性所起的纽带作用,可把橡胶和塑料统一起来,构

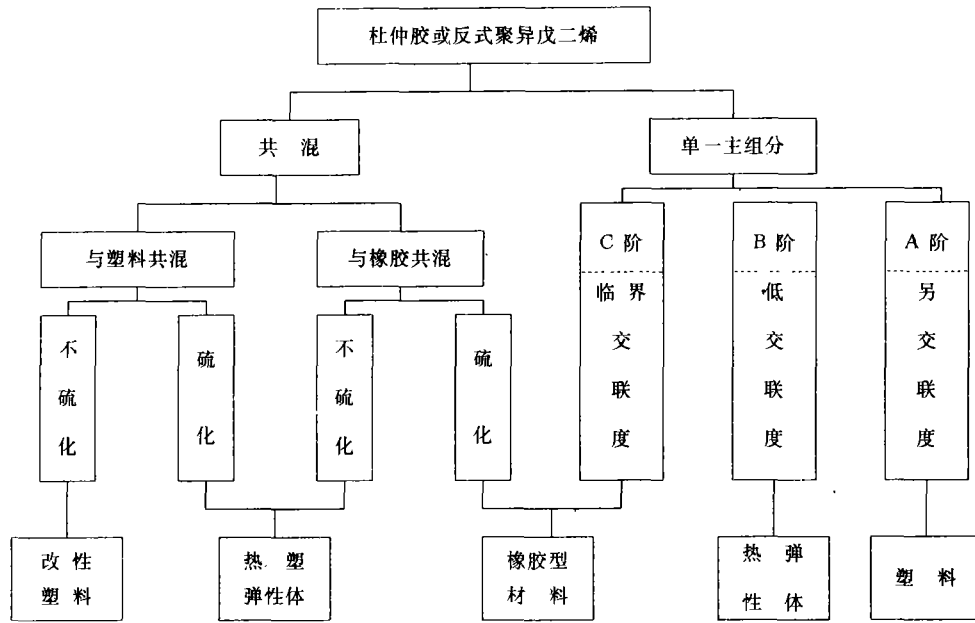


图 2 杜仲胶材料工程学

成“橡胶-塑料统一材料谱”新概念。这样,我们可用过渡性原理分析材料谱中每一个材料元,它们均可看成是左右两材料元之间的过渡。基于这一原理,我们也指出了在杜仲胶两边的天然橡胶及聚乙烯也具有过渡特性及硫化过程的阶段性^[6]。(表 2)

表 2 橡-塑统一材料谱

	←———典型橡胶———			过渡区	———典型塑料———→			
	硅橡胶	顺丁胶	天然胶	杜仲胶	聚乙烯	聚丙烯	聚苯乙烯	
T _g C	-123 C	-85 C	-73 C	-63 C	-60 C	+5 C	+100 C	
T _m C	-85 C	-4 C	+25 C	+64 C	+120 C	+180 C	+230 C	
链特征	无规线团	无规线团	非典型线团	有序柔性链	有序柔性链	受阻链	僵性链	
阶段性	一阶	一阶	二阶	三阶	二阶	一阶	一阶	
各阶段特征	A	弹性体	弹性体	非典型弹性体	热塑性	热塑性	热塑性	硬塑料
	B	—	—	弹性体	热弹性	热弹性	—	—
	C	—	—	—	弹性体	—	—	—
各阶段拉伸变形特点	A	弹性变形	弹性变形	有诱导结晶的非典型弹性变形	屈服拉伸变形	屈服拉伸变形	塑性变形	脆性断裂
	B	—	—	弹性变形	屈服拉伸变形	屈服拉伸变形	—	—
	C	—	—	—	弹性变形	—	—	—

应用开发研究方面,以硫化过程三阶段为指导,开发出一系列新产品,形成了系列专利技术。

1. A 阶段热塑功能材料的开发 A 阶段杜仲胶虽为热塑性,但由于熔点低(约为 64℃),只需用热水加热即可变软,很易于用手工操作而变成要求的形状。从而开发出医用代石膏功能材料,目前已广泛用于骨科外固定、矫形、运动员安全护具及假肢套材料。已通过了中科院与国

家自然科学基金委员会的联合鉴定,并取得专利权。

2. B阶段热弹性功能材料的开发 B阶段杜仲胶在受热状态下具有高弹性,其弹性变形在受力状态下冷却时,由于材料结晶可将变形“冻结”起来;加热后,结晶熔融,外力取消后,变形会消失,从而回到原始状态。根据这种功能,杜仲胶可开发成形状记忆材料。这种材料可用作各种异型管接头、汽车缓冲器、儿童玩具、保密用具、温控开关等^[7]。

3. C阶段高弹性材料的研究开发 C阶段杜仲胶由于其结晶已完全消失而变成高弹性体。这种弹性体具有优良的动态力学性能,其动态力学内耗峰比天然橡胶及顺丁胶都低^[5],在高速交变拉伸负荷下(200次/分,伸长200%),动态疲劳性能明显优于天然橡胶,而远远优于顺丁胶,其硬度及定伸强度(伸长300%)也很高^[8]。这些性能都是用于轮胎材料的重要指标,因此,杜仲胶用于开发轮胎是有前途的。

4. 共混改性材料的研制 由于杜仲胶具有优良的共混加工性,它既可以与橡胶共混,又可以与塑料共混,共混时,既可以硫化,也可不硫化,因而可开发出一系列共混改性材料。我们根据杜仲胶优良的综合力学性能,将其与顺丁胶共混,以克服顺丁胶单独使用时,生胶强度低,加工性差,硫化后动态拉伸疲劳性能差,硬度低等弱点,研制出首批杜仲胶/顺丁胶3.25-16型共混胎面外胎,并直接装车,已正常行驶两年。

5. 薄膜材料研制 杜仲胶成膜性好,所得薄膜强度高,粘接性好,介电损耗低,透气率低。基于这些综合指标,研制出了其他材料难以承担的机载雷达天线用密封材料^[12]。

关于杜仲胶材料的开发已申报8项专利,其中有5项已获专利权。

众所周知杜仲树的叶子、皮及种子中都含有杜仲胶,由于皮是名贵药材,采取从落叶中提胶的路线,可以使落叶变废为宝。然而目前树叶中含胶量只有叶子重量的2—4%,因此大量生产杜仲胶,成本尚高。从植物学角度进行提高杜仲树叶含胶量的研究,进行杜仲树的速生、密植研究是进行杜仲战略资源开发的进一步课题。此外,杜仲树叶中也含有多种药用成份。现已有人开发出杜仲茶叶、速溶咖啡、保健饮料、饲料添加剂、药酒等多种产品。因此,从资源综合利用角度出发,可先从树叶中提取药用成份,开发保健饮料等,然后再提取杜仲胶,这样可达到开发多种产品,提高效益,降低成本的目的。这是杜仲资源的综合利用开发的远景设想。

杜仲资源的开发对我国国民经济具有重要意义,然而这项工作从无到有,从小到大,涉及到不同学科、不同专业甚至国家不同的管理部门,因此杜仲资源的开发、研究还有很长的路程要走,所幸此工作从一开始就得到了国家自然科学基金的支持,并陆续得到了中国科学院、国家科委、农业部、化工部、林业部等部门的重视,近日在农业部,国家自然科学基金会,中国科学院等部门发起和参与下,准备成立杜仲资源研究、开发联合体。相信在国家有关部门支持下,国内广大科研人员努力下,杜仲资源的研究开发一定会在我国结出丰硕之果。

参考文献

[1] Paul. J. Flory, Principle of Polymer Chemistry, Cornell University press, (1953), 422.

[2] И. И. 洛谢夫, P. C. 彼得罗夫著, 王葆仁等译,《合成树脂化学》45 (1959), 163.

[3] 严瑞芳,《化学通报》1 (1991), 1.

[4] 严瑞芳,《高分子通报》2(2) (1989) 39.

[5] 薛兆弘, 谢伶, 严瑞芳, 弹性体 2(1) (1992), 12.

[6] 严瑞芳, 橡胶工业, 39(10) (1992), 620.

- [7] 卢绪奎,薛兆弘,严瑞芳,弹性体,1(4)(1991),20.
[8] 严瑞芳,薛兆弘,弹性体,1(3)(1991),12.
[9] 严瑞芳,全国首届杜仲学术会议论文集,P19(1991).

STUDY ON GUTTA-PERCHA AND ITS DEVELOPMENT PROSPECT

Yan Ruifang

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica*)

Hu Hanjie

(*National Natural Science Foundation of China*)

Abstract

Gutta-Percha has been used only as plastics for a long time because of its crystallinity. The birth of highly elastic vulcanizate of Gutta-Percha means that the research and development of Gutta-Percha have entered a new stage.

The vulcanizing process of Gutta-Percha and its comprehensive utilization have been studied systematically by us. The three-stage character of its vulcanizing process, and the duality of plasticity and elasticity and the quantitative rule of its crystal transition have been discovered. We have proposed the concept of "the unitary materials-graph composed of rubbers and plastics" and explained the three-stage character and its duality of plasticity and elasticity by using the transitional viewpoint on the basis of the place of Gutta-Percha in the materials-graph. As regards its application, we have registered a series of patents.

A two-stage developing project for the comprehensive utilization of Gutta-Percha resource has been proposed by us. Its development prospect is very bright.