

一种古老而又年轻的天然高分子——杜仲胶

严瑞方

(中国科学院化学研究所, 北京)

提要 本文简述了杜仲胶的开发史及资源情况。指出, 杜仲胶高弹性体的出现, 是其研究开发进入新阶段的标志。指出临界交联度是杜仲胶获得高弹性的关键概念。这种由有序柔性链组成的大分子网络, 其高弹性不宜用分子链无规线团的贡献来解释, 而是由于大分子网络的整体无序性。

关键词 天然高分子、杜仲胶

背景及杜仲胶开发

杜仲胶, 文献书籍中又名古塔波胶或巴拉塔胶, 是一种天然高分子。国外, 古塔波胶的应用开发历史, 可以追溯到上一世纪40年代, 由于它受热后易于成型, 冷后有足够的刚性, 最早被用于制作高尔夫球^[1]。而它的化学成份与天然橡胶一样, 但在分子构型上存在有顺、反的差异, 天然橡胶是顺式-聚1,4-异戊二烯, 而杜仲胶是反式-聚1,4-异戊二烯, 前者可硫化成性能优良的高弹性橡皮, 一百多年来得到惊人发展。而她的孪生姐妹, 古塔胶(杜仲胶)则用途有限, 只能用于海底电缆^[2]、高尔夫球或其它塑料代用品, 故未得到迅速发展。本世纪30年代, 苏联为了打破当时帝国主义国家封锁, 也曾独立地开发过天然古塔波胶的资源, 并在9年之内建立了自己的提胶工业^[2]。

我国在50年代也曾一度大力发展过杜仲树的种植推广, 也有单位建立过小规模提胶车间^[3], 但均由于杜仲胶应用受限制(只能作塑料代用品, 而50年代塑料工业迅速发展, 使得杜仲胶无论在数量还是在价格上均无法与之竞争), 而再度衰落。进入80年代, 首次用独创的办法制成了橡皮, 并获得了专利^[4~6]。它的问世, 再度引起人们的兴

趣。中国科学院化学研究所杜仲胶研究组就是在这一背景下, 开展以杜仲胶的研究为中心的杜仲树(叶)资源综合利用研究工作的。

杜仲胶来源于同名杜仲树。这种树系我国特有资源, 生长种植条件也不像天然橡胶树那么苛刻, 可在我国广大地区普遍种植。从五岭以北至黄河流域十余省份, 如: 湖南、贵州、四川、湖北、河南、陕西、福建、浙江、安徽、山东、江苏、河北、山西、辽宁等省, 均能生长种植。50年代, 我国还建立了四个大的人工林场, 最大的近两万亩。很适宜在丘陵及山区种植, 既不和粮食争地, 也不受病虫害。树的木质致密, 是一种质地优良的木材, 还可作为美化市内环境的马路行道树(北京市万泉路两旁已移种成功行道树近千棵)。从目前已掌握资源看, 国内种植杜仲林面积超万亩的就有四、五个。而且面积仍在不断扩展, 因此, 已具备了一定规模的开发潜力。

有了一定的资源储备, 并不等于能做到合理开发, 如印尼曾经有极其丰富的古塔胶资源, 因乱砍乱伐, 使森林资源殆尽。因此, 我们采取了从杜仲树的落叶中提取杜仲

* 本课题得到国家自然科学基金会资助; 系中国科学院择优支持项目。

胶,并综合利用的方针,不从皮中提胶,与药材争原料。这条道路,经过近年来摸索,基本上形成了提胶、胶的综合利用及提胶后废物二次利用等几方面构成的配套成果。为真正开发这一资源,初步奠定了基础。

杜仲胶性能及以往的研究水平

前文已述及,杜仲胶与天然橡胶是顺、反构型上的差异。杜仲胶具有反式构型,故链结构更较规整性,比天然橡胶更易结晶,关于它的结晶结构,Bunn^[7]等早指出,古塔波胶存在有两种结晶形式: α 晶型及 β 晶型。其晶胞参数,例如: $a_0=7.98\text{ \AA}$ 、 $b_0=6.29\text{ \AA}$ 、 $c_0=8.77\text{ \AA}$ ^[8]; β 晶型为 $a_0=7.78\text{ \AA}$ 、 $b_0=11.78\text{ \AA}$ 、 $c_0=4.72\text{ \AA}$ ^[7],熔点近似 52°C ; α 晶型熔点近似 64°C 。尚有人异议^[8],提出可能存在 γ 晶型,其不同的晶型可从X-射线衍射及DTA分析的多重熔融转变峰证实^[8,9]。由于结晶熔点高于室温,常温下是硬质固体。因此,不能像天然橡胶那样,易于得到优良的硫化高弹性体,应用开发受到限制,研究工作的论文无论在数量或范围上都不够深,大致集中在两方面:一是结构表征性的,如红外^[10]、DTA^[9]、X-射线衍射^[8]、显微镜研究^[11]等,另一方面是应用改性研究工作,诸如做高尔夫球^[1]、海底电缆^[2]、牙根填料^[12]等。有过关于异构化化学以得弹性体^[13],但异构化后力学性能大大下降,异构化方法也给工业化带来困难,而这条思路是昙花一现。我国在50年代,虽有几处搞了一下提胶等工作,但随即半途而废。可以看出,这类天然高分子的研究开发工作,国际上虽历时很久,但比起天然橡胶来,显得没有生气。

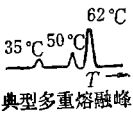
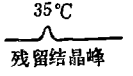
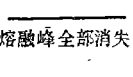
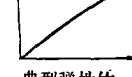
杜仲胶研究新进展

1. 杜仲胶硫化高弹性体的出现

谈到高弹性体,自然会想到天然橡胶。为了古塔波胶也变成和天然橡胶一样的高弹

性体,人们也对它进行硫化,但产品仍然会变硬^[14]。方法相同,杜仲胶则行不通,原因何在?人们一直找不到正确答案。这里先要弄清天然橡胶为什么要硫化?天然橡胶这种高分子是由无规弹性链组成,硫化之前就已有了高弹性,硫化的目的,是在分子链间建立必要的桥键,使形成的弹性网络具有足够的力学性能(较大的强伸性,较低的蠕变及应力松弛),而适于工程应用。因此,只需少量交联点,就足以达到上述目的。对于易结晶的反式-聚异戊二烯链,若仍照此办理,由于长链的规整性不能破坏,网络照样结晶。增加交联点又会出现什么结果呢?表1

表1 不同交联度杜仲胶的几种典型应力应变曲线

交联程度	差热分析曲线	$\sigma - \epsilon$ 曲线	外观特征
零-交联度	 典型多重熔融峰	 屈服	硬性固体
低-交联度	 残留结晶峰		热弹性体
临界-交联度	 熔融峰全部消失	 典型弹性体 $\sigma \sim \epsilon$ 曲线	橡胶弹性体

定性地给出了不同交联度的杜仲胶的几种典型性能^[15,16],我们把未硫化样品称做零-交联度;少量交联点称做低-交联度;经临界控制的交联点,称临界-交联度。可清楚看出,零-交联度时,DTA曲线有多重熔融转变,是典型结晶高分子;低-交联度时,其所以材料仍然变硬,原因是在 35°C 附近仍然有一个低温结晶峰存在;只有当交联度达到临界点时,DTA曲线上的所有熔融峰消失,这时,材料未呈现柔软的弹性体特征。反式-聚异戊二烯及杜仲胶硫化高弹性体的

出现^[4,5],正是在这种思路推理下取得的。众所周知,聚合物的橡胶态高弹性,是建立在分子链的无规线团结构基础上的。而由易结晶的规整分子链组成的杜仲胶,其高弹性来自硫化网络,与硫化过程分不开。硫化过程中,每引入一个交联点,都会使网络的无规度增加,一旦交联点达到临界程度,硫化网络就会被“固定”在无规橡胶态。因而杜仲胶的高弹性,不宜再用基于单个分子链的无规线团结构的模型解释,而是“大分子网

络的整体无序性。正因为这样,硫化胶弹性体力学特性是独特的^[1]。拉伸 $\sigma \sim \varepsilon$ 曲线^[6]如图1所示。它明显不同于天然橡胶的 $\sigma \sim \varepsilon$ 曲线,而更接近于理想弹性体的 $\sigma \sim \varepsilon$ 曲线。几十年来,天然橡胶 $\sigma \sim \varepsilon$ 曲线与理想曲线的偏离,主要解释是来自无规线团的链间纠缠^[17]。杜仲胶这种偏离小,是否正好说明其链的规整性高于天然橡胶而链间纠缠作用小有关?如果这一推理正确,那么它的 $\sigma \sim \varepsilon$ 拉伸~回复过程的滞后损失也应比天然橡胶小。

$\sigma \sim \varepsilon$ 拉伸~回复曲线。从图2可看出,杜仲胶拉伸100%再回复时滞后损失为1/3;而天然橡胶达1/2。这正好与上面推理吻合。它同时也证明了,建立在大分子网络整体无序性基础上的杜仲胶的高弹性,由于其局部链段的规整性高于天然橡胶无规线团结构,其链间纠缠作用自然要小。

2. 杜仲胶“交联度控制与力学性能关系”

前面划分的三种交联度,实际上把杜仲胶的应用分成三个范围:

零~交联度。常温硬质材料。由于熔点 $\sim 64^\circ\text{C}$,温水中即可变软,甚至可手工捏塑成型。因此,极适宜代替石膏作医用骨折矫形材料及一次成型假肢套等。与石膏比,质轻、干净、操作方便、透X-射线能力好、可反复使用。因此,是一类很有使用价值的材料^[18]。

低~交联度。室温下仍然变硬,过去认为用途不大。今已开发出一类新型功能材料——形状记忆材料,可用作儿童玩具、控温开关、缓冲器、接管、保密形状材料等^[18-21]。

临界~交联度。橡胶类制品^[4,5]。

3. 优良的共混和加工性能

杜仲胶是典型柔性链高分子,熔点又低,其优良的加工性是目前已知的塑料大品种无法比拟,塑料加工中所有加工方法它都适用外,还具有手工可捏塑性及剪裁性。因

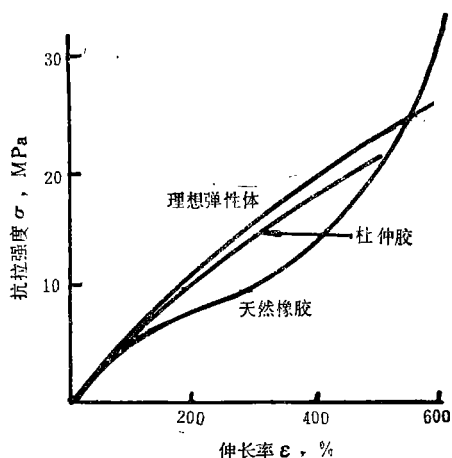


图1 几种弹性体的 $\sigma \sim \varepsilon$ 曲线

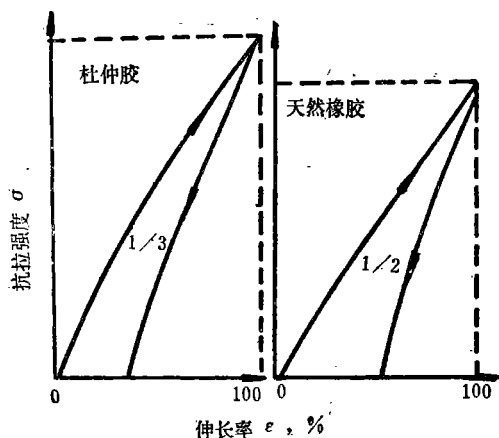


图2 杜仲胶及天然橡胶拉伸~回复曲线

此, 它可开发各种特殊形状的模型及工艺品。独特的加工性也带来了优良的共混性。

(1) 与橡胶共混 塑料(聚丙烯、聚乙烯)与橡胶共混, 一是混炼温度高, 一是只能热塑弹性体。杜仲胶与橡胶共混, 混炼温度明显降低, 而通过改变比例配方, 可得到性能改变较大的材料。

杜仲胶/天然橡胶共混^[22,23] 除降低混炼温度外, 大大降低了混炼胶的生热性, 改善了焦烧特性。从硫化胶力学性能看, 当比例改变时, 力学性能变化很大, 杜仲胶>50%时, 是热塑弹性体, 而1:1时有一个突变点, 在杜仲胶用量高达50%, 变成与天然橡胶几乎无异的高弹性体, 这是高PP或PE共混体系所望尘莫及的。此外, 由于杜仲胶引入, 动态力学性能谱的损耗峰明显降低, 因此, 杜仲胶与天然橡胶共混, 可能是部分替代天然胶的有效途径。

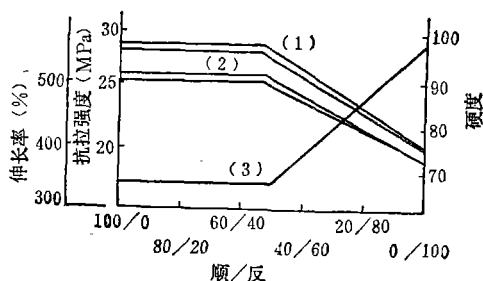


图3 杜仲胶/天然橡胶不同比例共混硫化体系的关系

(1) 伸长率; (2) 抗拉强度; (3) 硬度。

杜仲胶/顺丁胶共混 顺丁胶耐磨性好, 但生胶强度极低, 硫化后动态疲劳性能极差, 不能单独使用, 只能与天然橡胶等共混使用。杜仲胶加入明显地提高了生胶强度, 改善了加工性。硫化胶的性能, 尤其是动态拉伸疲劳性能极佳^[24,25]。中国科学院化学研究所杜仲胶研究组已首次用此体系(1:1)作轮胎胎面胶制成了3.25-16型外胎(图4),

表2 杜仲胶/顺丁胶不同共混比生胶强度

松仲胶/顺丁胶	0/100	20/80	40/60	60/40	80/20
生胶抗拉强度 (公斤/厘米 ²)	不易测	12	49	120	220
伸长率(%)	不易测	~100			~400

表3 杜仲胶/顺丁胶与天然胶/顺丁胶对比*

	抗拉强度 (公斤/厘米 ²)	伸长率 (%)	磨耗 (毫克/分)*	动态拉伸疲劳 ^b
天然胶/顺丁胶	190	>600	38	~20分钟
杜仲胶/顺丁胶	~190	>500	<10	>2小时

* (a) 一定尺寸, 一定压力磨30分钟; (b) 200次/分拉伸断裂时间。

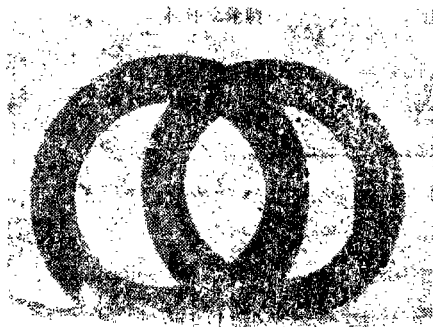


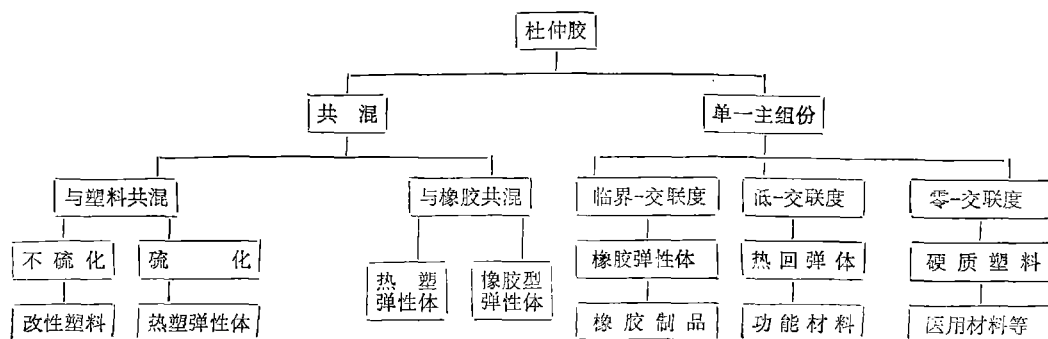
图4 以杜仲胶代替天然橡胶与合成橡胶共混作轮胎胎面的外胎图

表明杜仲胶在轮胎工业的应用中也具有很好的前景。

(2) 与塑料共混 明显降低混炼温度, 当与PP或PE(1:1)共混时, 混匀后的体系, 在~70℃附近即具有柔软的可塑性, 而PP加入又提高了室温硬度。可预计, 一旦杜仲胶大量开发, 可能给塑料工业提供一种独特的低温成型、高冲击性能的新型材料, 而杜仲胶所含双键的可硫化特征, 远可制成广性能的热塑弹性体。

综上所述, 我们认为杜仲胶, 它是由柔性链组成的部分结晶高分子, 但是结晶能力不强, 因此, 具有临界特征, 由于这一特征

今天被我们认识和掌握,而大大地扩展了其可使用范围,既能做塑料,又可做热回弹动能材料,还可做高弹性橡胶。由于其优良的加工性能及共混性,既易与橡胶共混,也可与塑料共混,共混时,既可硫化,也可不硫化,因此,可得到多种性能的广用途材料。下面以框图表示之:



参 考 文 献

- [1] 吉川隆造, 日本ゴム协会志, 1984, 57(11), 723.
- [2] Bouhobekuu, A., “马菜树胶”中译本, 1955, 商务印书馆出版.
- [3] 史筱麟“杜仲树林的营造”, 1959, 贵州人民出版社出版.
- [4] Yan Ruifang, DE3227757, 1984.
- [5] 严瑞方、薛兆弘、陈廷勇、翟文慧、田秀兰, 中国专利, 申请号: 88103978.0.
- [6] 薛兆弘、陈廷勇、魏守左、翟文慧、严瑞方, 全国高分子学术会议论文集, 1985, P415.
- [7] Burr, C.W., *Proc. Roy. Soc., (London)*, 1942 A 180, 40.
- [8] Yasuhiro Takahashi, Takefumi Sato and Hiroyuki Tadekoro. *J. Polym. Sci.*, 1973, 11, 233~248.
- [9] Cooper, W., Smith, R. K., *J. Polym. Sci., Part A*, 1963, 1, 159.
- [10] Shimanouchi, T., ABE, Y., *J. Polym. Sci., Part A-2*, 1968, 6, 1416.
- [11] Fischer, E., Henderson, J. F., *J. Polym. Sci., Part A-2*, 1967, 5, 377~390.
- [12] Dacher, B., Botushanov, P., *Stomatologiya*, 1975, 57(4), 251.
- [13] Cunneen, J. I., Higgins, G. M. C. and Watson, W. F., *J. Polym. Sci.*, 1959, 40, 1.
- [14] Cunneen, J. I., Watson, W. F., *J. Polym. Sci.*, 1959, 38, 533.
- [15] 严瑞方, 全国弹性体改性及加工应用新技术报告会论文, 1988.
- [16] Yan Ruifang, Xue Zhauhong, Cheng Tingyong, Zhai Wenhui, Tian Xiulan, The International Polymer Processing Society-Fifth Annual Meeting 1989, Symposium 7, 07-07(Japan).
- [17] Treloar, L. R.G., “橡胶弹性物理学”中译本, 1982, P196.
- [18] 严瑞方、薛兆弘、刘必前、田秀兰、翟文慧、王景春、魏守左、陈廷勇. 中国专利, 申请号 88103742.7.
- [19] 严瑞方、岳增岩、田秀兰, 薛兆弘、翟文慧. 中国专利, 申请号 88207365.5.
- [20] 刘必前、薛兆弘、严瑞方, 全国精细化工制品学术会议, 1988.
- [21] Yan Ruifang, Yue Zhngyan, Tian, Xiulan, Xue Zhauhong, Zhai Wenhui, The International Polymer Processing Society-Fifth Annual Meeting, 1989, 1P~32.
- [22] 谢凌、刘必前、薛兆弘、严瑞方, 全国第二次复合材料应用会议论文, 1988, 18-1.
- [23] 谢凌、严瑞方, 全国多相聚合物学术会议论文, 1988.
- [24] 薛兆弘、张红、严瑞方, 全国聚烯烃共混加工学术会议论文, 1984, P4.
- [25] 薛兆弘、田秀兰, 严瑞方, 全国弹性体改性及加工应用新技术报告会论文, 1988, 43.

An Age-Old and Young Natural Polymer——Gutta-Percha

Yan Ruifang

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

Summary The article briefly reviews the developing history and resources-situation of Gutta-Percha. It points out that the birth of Gutta-Percha rubber with high elasticity is a sign that the research-development of Gutta-Percha has entered into a new stage. A new concept has been proposed that the critical crosslinking-degree is a key that Gutta-Percha gets high elasticity. The high elasticity of the macromolecule-network made of the order-flexible chain of Gutta-Percha can not be explained by the contribution of disordercoil chain, it is due to the entirety-disorder of the macromolecule-network of Gutta-Percha. The research-development of Gutta-Percha has entered into a new stage of systematic project.

Key words Gutta-Percha, High elasticity, Critical crosslinking-degree, Entirety-disorder, Systematic project.

《功能高分子学报》创刊

为了反映我国功能高分子方面的科学研究成果,促进国内外学术交流,由华东化工学院、复旦大学、中国科学院上海有机化学研究所等单位发起并经国家教委批准,经过近一年的筹备,《功能高分子学报》已于1988年11月正式创刊。谨此向高分子学术界许多老前辈和广大从事功能高分子研究的科技工作者对刊物的热情支持和鼓励表示感谢。

《功能高分子学报》系全国性的学术刊物。主要刊登功能高分子方面具有创新内容的学术论文,并设有综述、讲座及简讯等栏目。

《功能高分子学报》现为季刊,1989年出版第一卷,主编赵德仁教授。学报聘请国内知名的专家、学者担任顾问与编辑。行将吸取各方面的经验,依靠集体的智慧和力量办好这一学术园地,为促进我国功能高分子科学的发展作出贡献。

刊物封底载有征稿简则。为了对外交流,稿件要求图名、坐标、图注、表题及表中内容均用英文表示。来稿请寄:上海市华东化工学院436信箱《功能高分子学报》编辑部。

(《功能高分子学报》编辑部)