

# 杜仲橡胶的开发与利用

张 乔

(中联橡胶总公司 100723)

杜仲作为一种名贵中药,在我国已有悠久的历史,杜仲树中含有橡胶成分也早为人知。杜仲可以说全身是宝,树皮是名贵的药材,树叶可制成保健饮料,叶渣可以提取胶质,剩下的胶渣还可以做饲料或压制成装饰板等。因此,杜仲已引起世界各国的关注。近年来,世界一些发达国家或是大量高价购买我国的杜仲叶,或是大量引种杜仲树,对杜仲资源的综合利用积极进行研究开发。我国从 50 年代起就着手研究如何利用杜仲树制造弹性体,并于 80 年代初申请了专利。目前,杜仲作为一种药用植物,而且也作为一种颇有开发价值的胶源植物,日益受到世界的关注。

## 1 杜仲橡胶概述

### 1.1 结构与性能

杜仲树与三叶橡胶树一样,都是一种木本植物,可以长成高大的乔木,其根、茎、枝、叶都含有橡胶成分。杜仲橡胶与 NR 都是天然产物,研究表明,杜仲橡胶与 NR 的化学成分完全相同,只是微观结构不同,属同分异构体。经 X 射线分析法证实,杜仲橡胶为反式聚异戊二烯, NR 为顺式聚异戊二烯。

与链段较柔软、在常温下不结晶和有弹性的 NR 相比较,杜仲橡胶链段排列整齐,柔顺性差,在常温下呈结晶状态,无弹性,为硬质固体。

本世纪以来,国内外不少科学家曾致力于把杜仲橡胶制成弹性体,因未获成功而使杜仲橡胶没有被充分利用。1982 年,中国科学院化学研究所严瑞芳副研究员在德国进修期间,把杜仲橡胶制成了弹性体,并在德国申

请了专利。10 多年的研究表明,由于杜仲橡胶规整的反式结构,决定了其许多特殊性能。首先,杜仲橡胶是橡胶和塑料间的过渡体,它具有橡塑二重性,又有它们所没有的特性。按过渡体理论,杜仲橡胶有 3 种不同的交联度,呈现 3 个不同的阶段。在未交联或低交联度时,它是一种硬质胶,但其韧性又优于塑料。50 年代末至 60 年代初,化工部北京橡胶工业研究设计院曾对杜仲橡胶做过研究,并用溶剂法测得其分子量为  $1.43 \times 10^5$ 。早期的研究表明,这种硬质胶耐水、耐油、耐酸碱,尤其是抗氟酸能力甚强,用它做贮存材料,使用年限可达 40 年以上。其电绝缘性能异常优异,特别耐击穿电压。这种硬质胶的软化点为  $60^\circ\text{C}$ ,可在橡胶加工设备上加工制造。可不经塑炼而直接进行混炼,也可不经混炼而直接进行压延和挤出。压延时无压延效应,只在压延后加热的情况下才显出压延效应。杜仲橡胶的加工具有热塑性可逆过程,可采用类似塑料的加工工艺,不需要进行硫化,就可达到要求的物理机械性能,也可在制备某些胶料时,加入各种配合剂进行硫化。在中度交联时,杜仲橡胶是一种热塑性弹性体。在高度交联时,它是物理性能和化学性能都优于三叶橡胶的弹性体。

采用不同的加工工艺,利用其不同的交联度,可把杜仲橡胶单独加工成三类不同性质的高分子材料。第一类是热塑性功能板。第二类是低温( $60^\circ\text{C}$ )形状记忆功能材料,用这种材料制成的接头,在高于  $60^\circ\text{C}$  的环境中会变软,可套在各种形状的管接头上;温度降低后,材料变硬韧,可紧密结合于接口,密封性

能优于 NR;若通过加热使温度高于 60℃,则材料变软,可方便地从接头上取下,冷却后接头恢复成最初状。第三类是弹性体,它的加工性、粘合性、动态疲劳性和电绝缘性都优于 NR。对于动态性能,有人曾做过如下试验:把 SR, NR 和杜仲橡胶在同一条件下进行拉伸, SR20min 后断裂, NR 则需 1—2h, 而杜仲橡胶 2h 后仍未断裂。用杜仲橡胶做管接头的 NR 胶管的拉伸实验表明,管体本身断裂,而杜仲橡胶与 NR 接头处丝毫无损,说明其粘合性优异。除了杜仲橡胶自身可加工成 3 个不同性质的材料外,它与橡胶、塑料的共混性极好,共混后所形成的高分子合金具有耐屈挠、耐磨、耐油和耐水等优异性能。

## 1.2 用途

利用杜仲橡胶 3 种不同的特性和共混性,可将杜仲橡胶广泛用于生产、生活的各个方面。在未交联阶段,利用其低熔点硬塑料的特性,可大量用于替代石膏做骨科外固定的材料、颈托、腰托及运动员护膝、护腕等。经武汉协和医院骨科专家朱国博教授临床实验表明,这种固定材料透 X 射线能力强,可直接在手臂上定型,有韧性,感觉舒适。运动员护膝等产品从日本进口价格昂贵,而用杜仲橡胶制成的此产品不仅价格上有优势,而且效果比进口产品还好。中交联度杜仲橡胶,利用其结晶型热弹性,可制作异形管、油管、油泵接头及军事保密材料等形状记忆功能材料。这一独特的性能是 NR 所不具备的。在高交联度时,利用其高弹性和优异的粘合性和电绝缘性,可制成各种橡胶制品。中科院化学所已有实验表明杜仲橡胶有用于轮胎的可能性,它可改善胶料与骨架材料间的粘合性,也可改善胎侧胶和胎面胶的性能。另外,这种弹性体还可制成耐寒、耐水的海底电缆、地下电缆、高绝缘性电缆和绝缘材料、耐腐蚀的化学品容器、耐磨鞋底等。利用杜仲橡胶的优异的共混性所制成的高分子合金,用途更为广泛。

## 2 杜仲橡胶的国内外发展状况

### 2.1 国外发展情况

最早对杜仲橡胶进行研究与应用的国家是前苏联。十月革命成功之后,前苏联实行新的经济政策,由于帝国主义的封锁,使橡胶供应紧张,于是前苏联力求开发新的胶源,开始从杜仲树中提胶。当时只提取出硬质胶,主要用于海底电缆和战略物资。此后的若干年,在这方面的研究没有取得进展。80 年代初,严瑞芳在德国申请专利后,德国拜耳公司也开始注意到这一新胶种。由于杜仲资源的缺乏,他们采用人工合成的方法制成了环状结构的反式聚异戊二烯弹性体,并做成了轮胎。经室内和室外试验,效果非常理想,但因价格昂贵,无法实现工业化。日本从 1986 年开始采用人工合成方法生产杜仲橡胶,年产量约 400t,虽然每千克高达 240 美元,但是仍然供不应求。由于日本本国缺乏杜仲资源,近年来大量从中国进口杜仲叶,从中提取杜仲茶,仅此一项的产值 1 年就达 220 亿日元,占领了日本茶叶市场的 1/3。目前杜仲的综合利用已引起发达国家的重视,如美国、加拿大、德国、日本等国家都在秘密地进行研究,进展情况尚不清楚。

### 2.2 我国的发展情况

我国于 1952 年接受苏联专家的建议,开始在青岛橡胶二厂生产杜仲橡胶。当时这项生产是作为绝密的军事任务由周恩来总理亲自下达给青岛橡胶二厂的。朱德、陈云同志曾亲自到厂里视察情况。当时我国有 4 个万亩杜仲林场,资源丰富。当时采用的生产工艺是用高浓度的氢氧化钠法提胶,只能提出硬质胶。按当时的价格,此胶为每千克 500 元,比较昂贵。从杜仲叶中提取弹性体未获得成功。50 年代后期,林业部也曾着手研究从杜仲叶中提取弹性体,亦未获成功。在此期间,化工部北京橡胶研究设计院曾对杜仲橡胶做过研究,也因只停留在硬质胶而没有进展。1981

年年底,中科院化学所严瑞芳副研究员在德国进修期间,通过微观结构的研究,依据自己设计的实验方案和路线,用新的硫化方法制成了杜仲橡胶弹性体,并制成了不同交联度的杜仲橡胶,且于1982年在德国申请了专利。他回国后,经过近10年的理论研究和实践,在国内又申请了7项专利。目前不同交联度胶料的生产技术和工艺技术都已成熟。

### 3 国内杜仲资源分布

据农学会近3年的调查表明,杜仲资源地遍及全国20多个省,分布较广,西至甘、陕、晋,南至两广,东到江、浙、鲁,西南抵川、黔、滇,中经皖、湘、赣、豫,北至冀、津、京、辽等。据有关部门1990年统计,全国约有杜仲树300万亩,其中500亩以上集中连片的约有几十片,现在主要分布在长江流域的老、少、边、穷地区,今后还要在中西部的非耕地上适当发展。

杜仲可育苗栽培,也可扦插。它的成活率高,5—6年便可长成高大的乔木。

## 4 杜仲橡胶市场与技术开发程度

### 4.1 杜仲橡胶的市场情况

杜仲树叶的含胶量为2%—4%,皮为8%—10%,果实为10%—15%。虽然叶的含量明显低于皮,但皮可作为名贵的中药。利用每年大量的落叶进行三级开发,可大大降低成本。杜仲树的产叶量与其生长年限密切相关。一般一年生的树可产叶20—30g,三年生的可产叶1.5—2kg。第9年是杜仲树产叶高峰年,可产11kg叶。一亩地所种植的株数与其种植方式有关。如果专门培植,一亩地可种600株;若是兼作,一亩地只种几十株。此外,地理、地质、气候环境的不同,一亩地所种植的株数也不相同。农业部采用大平均的方法按一亩地种100棵杜仲树为标准计算,我国现有杜仲资源300万亩,仅河南省一年就可收购200t杜仲叶。杜仲叶的收购价格最初仅为0.4元·kg<sup>-1</sup>,近2年由于日本大量进口杜仲叶,使我国的杜仲叶价格不断上升。以大平均的方法计算,粗胶、精胶产量如附表所示。

附表 以大平均方法计算的粗胶和精胶产量

项 目	3年生杜仲树		9年生杜仲树	
	单位产量	300万亩总产量,万t	单位产量	300万亩总产量,万t
产叶量	1.5kg·株 <sup>-1</sup>	45	11kg·株 <sup>-1</sup>	330
叶子提胶产量	160kg·t <sup>-1</sup>	7.2	160kg·t <sup>-1</sup>	52.8
叶渣提粗胶	60kg·t <sup>-1</sup>	2.7	60kg·t <sup>-1</sup>	19.8
粗胶提精胶	30kg·t <sup>-1</sup>	1.35	30kg·t <sup>-1</sup>	9.9

注:1)一亩按100株计算(大平均);2)由于从叶子到叶渣含胶量不损失,因此1t叶渣的含胶量按1t叶子含胶量计算;3)叶子的含胶量取平均数,按3%计算;4)杜仲茶依系列品种的不同,产量、价格各异,这里按茶的中间体原料浓缩粉的量计算。

目前杜仲橡胶的价格高于NR,产量低于NR,但若从发展的眼光来看,建国初期,我国NR产量同样很少,国家为此投入巨额资金,下大力气,使三叶橡胶树在北纬24度以北地区种植成功,经过几十年的培植,产量达到现今每年30万t左右的水平。近2年NR价格在8000—15000元·t<sup>-1</sup>间变动,而杜仲树不受经纬度限制,全国各地都可种植,适应力强,生命力旺盛,且我国在杜仲领域已

有10年的理论实践和已成熟的栽培技术,相信今后有可能成倍地提高含胶量与产叶量,从而大幅度提高胶的产量,降低成本。现今的科学技术进步很快,只要有国家的支持和科研人员的努力,不用很长时间,一代代改良品种将会层出不穷。再加上杜仲橡胶较NR有更优异的各种性能,其前途是不可估量的。

### 4.2 生产工艺的情况

目前由叶子提粗胶的生产工艺,粗胶净

化成精胶并制成热塑性功能板和低温形状记忆材料的技术和工艺,以及用胶渣做装饰板的生产工艺都已基本成熟。这一科技成果的工业化中试生产已由中科院化学所完成,并且具备了向市场转化的先决条件。

#### 4.3 建厂情况

根据中试结果,500t 落叶建一个综合加工厂,可年产 40t 以上的药、保健品或饲料添加剂的原料和 20—40t 粗胶及 400t 左右的装饰板等。一般 3 年内可收回投资。可根据粗胶厂的发展规划另建精胶厂。

目前我国建成了—个粗胶加工厂,由化学所转让技术。年产量为 30t 粗胶。精胶加工厂也在计划之中。

#### 4.4 杜仲橡胶制品的应用情况

目前,杜仲橡胶用于特殊制品的特殊部位是大有可为的。现在市场上已有一些杜仲橡胶制品,如医用胶板、护膝、可塑管、胶渣板等,其中医用胶板价格远远低于进口价格。用杜仲橡胶渣制成的装饰板价格为 5000—7000 元·t<sup>-1</sup>,比目前市场上流行的保丽板每吨 1 万—1.2 万元的价格低得多,且硬度、光亮度、美观程度、耐热耐腐等性能均优于保丽板。据了解,用杜仲橡胶制造的可塑管接头,市场销路也很好。过去由于雷达接收器外薄膜覆盖的粘合问题解决不了,我国一直采用进口雷达接收器,每个接收器需花人民币 8000 多元。用杜仲橡胶制成薄膜覆盖后很好地解决了粘合问题,且透波率非常好。一个接

收器只需用 2—3g 杜仲橡胶,使接收器价格大幅度下降。这一问题的解决,可为国家节省大量的外汇。杜仲橡胶板试销后效果很好,国内外均有客户要求批量供应。据了解,若能大力开发杜仲资源,降低成本,杜仲橡胶用于轮胎工业也是有可能的。

对于杜仲橡胶的利用,国外比国内更重视。作为开发杜仲资源的牵头和支持单位之一的中国农学会认为:综合开发杜仲资源是一个系统工程,只有大家都认识它,重视它,才能更好地加以发展和推广。目前杜仲橡胶由于成本问题还只能应用于某些特殊制品和某些产品的特殊部位。要大幅度降低杜仲橡胶成本,必须用生物技术与常规技术相结合的方法,提高杜仲产叶量和含胶量,进一步改进工艺,研究开发新产品。杜仲橡胶的应用今后要逐步过渡到轮胎工业,用于胎侧,改善动态疲劳性,提高耐屈挠性能,最后进一步掺用于胎面,以改善耐磨性,降低生热。轮胎工业耗胶量占整个橡胶行业耗胶量的 60%,杜仲橡胶如果能用于轮胎工业,将大大提高其自身的价值。

我国杜仲资源丰富,而且在开发杜仲应用的某些方面已经走在了世界的前列,如何搞好杜仲橡胶的综合利用并继续保持世界先进水平,是摆在我国科学工作者面前的一项紧迫而重要的任务。

收稿日期 1996-06-24

#### 欢迎订阅 1997 年《化学工业与工程》

《化学工业与工程》创办于 1984 年,目前是天津市化工学会与天津大学共同主办的化工科学技术类学术刊物,通过邮局向国内外公开发售。

本刊主要反映当前化学化工领域的科研生产成果和国内外化工科学技术的新进展、新动向,为广大读者提供最新科技信息和资料;刊物涉及化工工艺、化学工程、化工设备及其它与化工有关的许多领域;内容包括研究成果、经验总结、技改技革、新技术介绍和综合性学术评论;设有研究论文、专题综述、化工科技报道、分析和测定方法、研究简报、加工和应用、化工生产安全、环境保护等栏目;主要以化工生产、科研、设计等领域的工程技术人员和大院校化学化

工类师生为主要读者对象

1995 年 1 月,美国国际 CODEN 中心确认本刊的国际刊名代码为:CODEN HI-GOER,对应国际标准刊号(ISSN)为:1004-9533。同时,美国化学文摘(CA)从 1995 年开始收录本刊。据初步查检,本刊从 1994 年第一期开始至今有 60 篇文章被 CA 摘录。

本刊为季刊,每逢 2,5,8,11 月出版,16 开本,每期 64 页,每本订价 5.00 元,邮发代号:18-156。

本刊衷心感谢化学化工领域的专家、学者和广大科技人员踊跃投稿,热诚欢迎广大读者按时到邮局订阅。

《化学工业与工程》编辑部