

研究与应用

杜仲橡胶的开发及应用概况

严瑞芳

(中国科学院化学研究所, 北京 100190)

摘要:杜仲橡胶是含于杜仲树的籽、叶及皮中的天然高分子材料。在杜仲橡胶材料工程学指导下已开发出一系列杜仲橡胶专利技术及新型材料,最新研究进一步将杜仲橡胶的橡塑二重性、优良的共混加工性及独特的集成性结合起来,开发出多种杜仲橡胶集成功能材料、工程材料,为制造高性能轮胎及制备在不同环境中使用的特殊功能材料奠定了基础。同时,以杜仲橡胶为中心的杜仲资源综合利用可以构成一条完整的、独具中国特色的高科技绿色产业链。

关键词:杜仲橡胶;工程材料;功能材料;材料工程学

天然杜仲橡胶是杜仲树的籽、叶及皮(见图1)中的丝状物质,提取后通常呈硬质材料状态,应用范围极窄。由于它和天然橡胶的化学成分完全相同,20世纪30年代起,世界各国一直想将杜仲橡胶制成弹性体,为天然橡胶寻找战略后备资源。

为此,前苏联在西伯利亚地区大面积种植杜仲树并进行杜仲橡胶开发。新中国成立后,接受前苏联专家的建议,有关部门也着手开发杜仲橡胶。但是国内外多次尝试将杜仲橡胶制造成弹性体均未果。

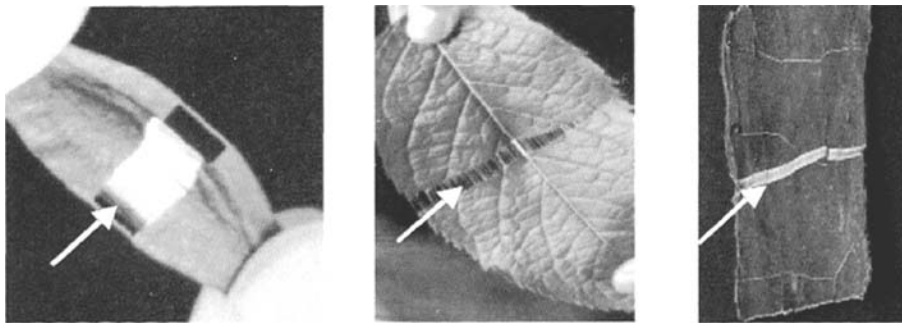


图1 杜仲树的籽、叶、皮(箭头所指为胶丝)

1 杜仲橡胶材料研究概况

1982年,笔者在西德期间,在世界上首次将合成杜仲橡胶(TPI)制成弹性体,并获西德弗朗霍夫协会专利办事处资助以发明人及专利权所有人名义在西德申请并获得了专利(DE 3227757),回国后,又继续带领中科院化学所杜仲橡胶组深入开展杜仲橡胶的研究,开创性地发现了杜仲橡

胶硫化过程的3个阶段。3个阶段的杜仲橡胶具有不同的微观结构,分别对应3种不同的宏观性能,从而可以开发出三大类不同用途的材料:低温热塑性材料、热弹性形状记忆材料及橡胶性高弹性材料(见图2),形成了以硫化过程3个阶段为核心的杜仲橡胶材料工程学(见图3)。

在杜仲橡胶材料工程学理论指导下,研发出一系列专利技术,其中基于第1阶段的低温塑性

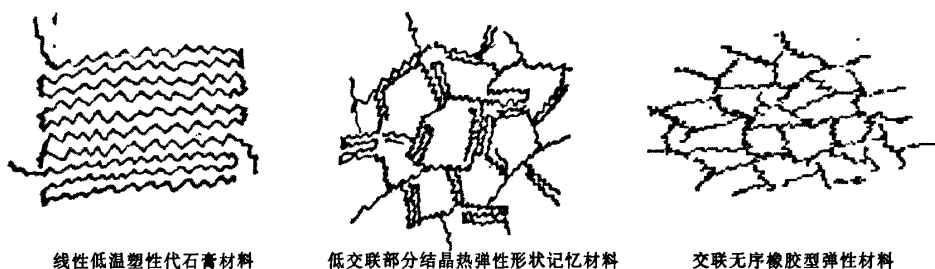


图2 3种不同微观结构对应的3种不同性能和用途的材料

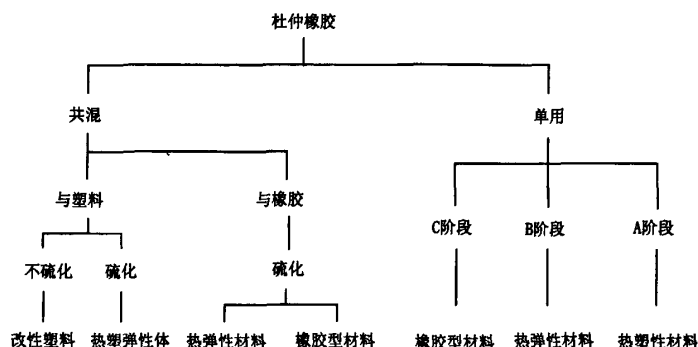


图3 杜仲橡胶材料工程学

开发出代石膏骨科外固定/矫形夹板[见图4(a)]、运动员护支具、假肢套;基于第2阶段的热弹性开发出了形状记忆密封接管[见图4(b)];利用杜仲橡胶优良的共混加工性、成膜性、粘结性及与透雷达波相关性,研发出遥测遥感天线透雷达波密封材料[见图4(c)];利用杜仲橡胶与顺丁橡胶共混可降低混炼能耗、改善生胶的强度以及硫化胶的物理性能,首次制成了杜仲橡胶/顺丁橡胶(并用比1:1)3.25-16型摩托车外胎[见图4(d)],该轮胎已安全行驶2年。

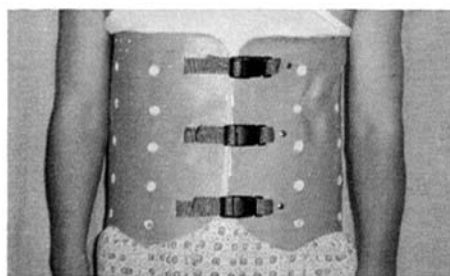
上述成果形成了我国原始创新的知识产权体系,为杜仲橡胶新材料开发揭示出光明的前景。随后,青岛化工学院在轮胎胎面胶中以20~25份杜仲橡胶(TPI)取代丁苯橡胶(SBR1712)试制轿车、轻型载重汽车半钢子午线轮胎,经机床高速试验轮胎各项性能分别达到相应合格产品标准。在时速90~100 km的情况下节油率达到2.5%,轿车和轻型载重汽车半钢子午线轮胎里程试验结果分别为15万km和12万km以上,证明了节油效果。

1993年笔者应邀在美国佛罗里达召开的国

际橡胶会议上做报告,引起国内外高分子学界及橡胶界的关注。随后应美国马萨诸塞大学名誉教授、美国高分子学会主任、太平洋高分子联盟主席J. C. Salamone邀请,在其主编的《高分子材料百科全书》上撰写杜仲橡胶专论,文中提出了以杜仲橡胶材料工程学为中心的一系列新观点,被编著者改为一系列新理论。这表明我们在杜仲橡胶材料科学领域的研究中已处于国际领先地位。

2 杜仲橡胶材料开发进入新阶段

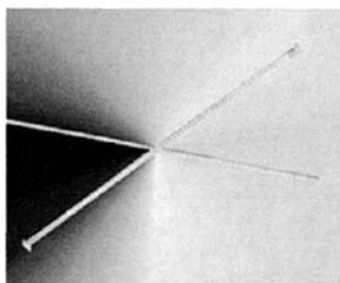
材料集成是现代材料科学中重要的发展方向之一,比如高速子午线轮胎就要求橡胶与钢丝帘线、纤维帘布等实现科学集成。基于此,笔者与严晓敏在研究杜仲橡胶橡塑二重性、优良的加工性及共混性的同时,进一步认识到其独特的集成特性,深入发掘并将其逐步系统化,从材料集成科学的角度又开发出系列新专利,覆盖了杜仲橡胶功能材料及杜仲橡胶工程材料等多个领域。其中4项涉及橡胶领域新材料的开发,下面以2项技术为例展示杜仲橡胶的集成特性。



(a) 杜仲橡胶矫形固定背



(b) 杜仲橡胶接管密封水龙头



(c) 杜仲橡胶遥测遥感天线透雷达密封材料



(d) 杜仲橡胶/BR 3.25-16 摩托车轮胎

图 4 不同用途的杜仲橡胶材料

1. 一种橡胶组合物及其制品 (ZL200810000160.0)。此发明的技术特征之一是改性合成橡胶,尤其是顺丁橡胶,显著提高其撕裂强度,特别是抗割口撕裂性能,这样就可以用顺丁橡胶做胎面胶。由于顺丁橡胶具有高耐磨性,这就为开发长寿命轮胎提供了新思路。

改性顺丁橡胶与高抗撕裂轮胎胎面胶对比数据如下。

经改性的顺丁橡胶胶料(主要原料顺丁橡胶 100 份):邵尔 A 型硬度 65 度;拉伸强度 20 MPa;300%定伸应力 6.5 MPa;拉断伸长率 650%;割口撕裂强度 $>18 \text{ kN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

对比参考数据:

(1)高抗撕裂越野轮胎胎面胶性能(选自谢忠麟编《橡胶制品实用配方大全》,P2,配方 15,主要原料天然橡胶 100 份):邵尔 A 型硬度 69 度;拉伸强度 27.44 MPa;300%定伸应力 5.88 MPa;拉断伸长率 650%;割口撕裂强度 $17.64 \text{ kN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

(2)抗撕裂越野轮胎胎面胶性能(选自谢忠麟编《橡胶制品实用配方大全》,P2,配方 17,主要原料天然橡胶 100 份):邵尔 A 型硬度 69

度;拉伸强度 22.5 MPa;300%定伸应力 11.76 MPa;拉断伸长率 500%;割口撕裂强度 $16.6 \text{ kN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

我们通过实验把改性前后顺丁橡胶割口撕裂性能进行直观对比:未改性顺丁橡胶拉伸撕裂时,直接沿着割口方向延伸,很快就断裂[见图 5(a)];而经过改性的顺丁橡胶拉伸撕裂时,它不沿着割口方向延伸,而向垂直于割口方向延伸,实质上是将割口撕裂变成了拉伸变形。因此,割口撕裂强度显著提高[见图 5(b)]。

2. 一种高阻尼抗震降噪橡胶集成材料 (ZL200510069257.3)。这一发明的思路之一是在杜仲橡胶与其它橡胶并用可以获得高阻尼性能(表 1 和表 2 中数据说明与杜仲橡胶并用的其它橡胶材料对阻尼性能的影响)的基础上,再与其它材料进一步集成,从而优选出抗震降噪性能杰出的弹性材料。

这些成果显示,充分利用杜仲橡胶的橡塑二重性、优良共混性及独特的集成特性使杜仲橡胶新材料的开发又进入了一个新的高度,它为开发不同环境下使用的新型特种功能材料及以高性能绿色轮胎胶料为代表的工程材料奠定了基础。

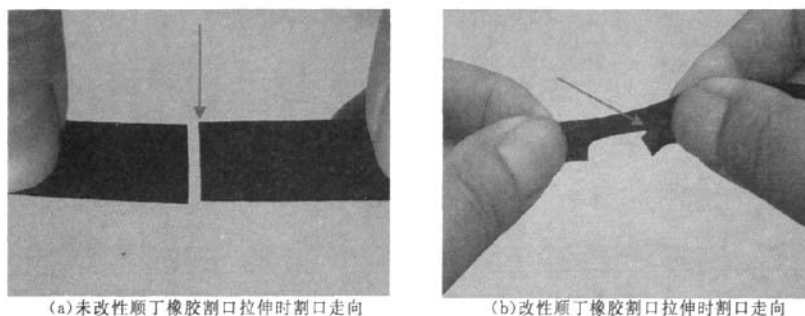


图5 改性前后顺丁橡胶割口走向

表1 不同橡胶的滞后损耗性能

项 目	丁腈橡胶	丁基橡胶	乙丙橡胶	氯丁橡胶	天然橡胶	顺丁橡胶
滞后损耗指数	24.24	17.86	16.31	11.77	5.87	4.48
残余变形指数	0.40	4.0	3.52	5.82	1.60	0.19

表2 用杜仲橡胶改性后不同橡胶的滞后损耗性能

项 目	改性丁腈橡胶	改性丁基橡胶	改性乙丙橡胶	改性氯丁橡胶	改性天然橡胶	改性顺丁橡胶
滞后损耗指数	31.56	23.88	21.43	22.53	14.83	17.21
残余变形指数	18.80	8.80	10.74	13.92	3.12	14.68

3 杜仲资源产业链

与三叶天然橡胶只是进行单一橡胶资源开发相比,杜仲橡胶的开发则是一个综合产业链的开发。这是因为在杜仲树的叶子、种子及树皮中还含有大量活性有效成分,如绿原酸、 α -亚麻酸等。目前,国内外杜仲药用物质、绿色保健品及饲料添加剂的开发已经较为成熟,因此杜仲橡胶的开发与杜仲有效成分利用相结合,可以构成一条完整的杜仲资源综合利用的高科技绿色产业链(见图6)。

此外,中国林科院经济林研究开发中心采取高接换雌技术,西北农林科技大学通过密植方法均可显著提高杜仲树林单位面积的产胶量,日本日立造船公司采用基因工程提高杜仲橡胶含胶量的研究方面也取得进展,为杜仲橡胶的大规模生产及市场化创造了有利条件。

4 杜仲橡胶产业开发的战略意义及前景

我国已成为世界橡胶第一大消费国,第一大橡胶进口国,第一大轮胎生产国,但还不是橡胶强

国。原因之一是我国的天然橡胶产能不足,大量依赖进口,不仅需要花费大量外汇,而且战略资源受制于人。另一方面,随着对石油资源日益枯竭的担忧,寻找替代石化产品的生物资源的课题已经纳入各国政府的重要议事日程。而我国独有的以杜仲橡胶新材料开发为代表的杜仲资源综合利用为解决这一难题开辟了新途径。

我国的气候和地理条件适合杜仲树生长,杜仲树已在20多个省、市、自治区广为种植,目前种植面积已有数百万亩,占世界杜仲树种植面积的90%以上。它不像天然橡胶那样有严格的种植要求,可在偏僻的山区坡地种植,不与粮食争地;它适应性强,涵水固土能力强;种植杜仲树既能起到绿化作用,又可降低城市化进程中大量碳排放带来的环境污染,从宏观角度改善我国的生态环境,符合国家低碳经济发展战略及国际橡胶研究组织大力开发天然橡胶资源、促进低碳经济发展的方向。国外学者预测我国长江流域可能因种植杜仲树而成为巨大的杜仲橡胶生产工厂,不无道理。

大规模种植杜仲树,不仅可以为山区带来巨

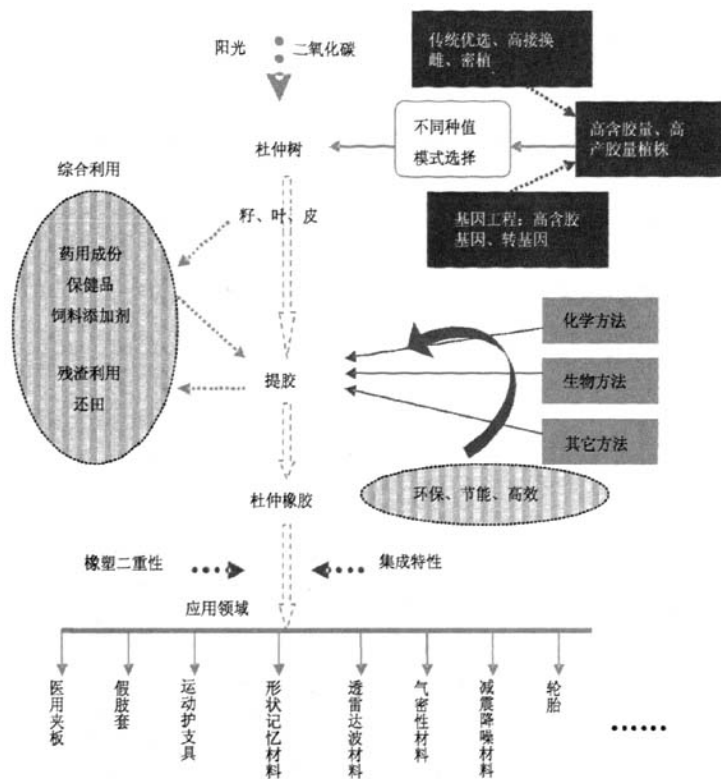


图6 杜仲橡胶为中心的杜仲资源产业链

大的经济效益,而且构成产业链诸环节的制造业也可解决大批人员的就业问题,为创造和谐社会做出贡献。

以杜仲橡胶系列新材料开发为中心的杜仲资源综合利用,其产品将涵盖国防、航天、航空、交通、建筑、医药、保健等国民经济许多部门,其用途之广、社会经济效益之大是其它任何一种天然植物所无法比拟的,它可形成具有中国特色的新型绿色大产业。

利用集成特性开发的杜仲橡胶高性能绿色轮胎,则将在轮胎领域独树一帜,从整体上改善轮胎

的性能,从而提高我国轮胎产业的国际竞争力。

综上所述,以杜仲橡胶新材料开发为中心的杜仲资源综合利用将为我国带来一个横贯大江南北的杜仲林带,成为蕴藏无限财富的绿色银行,提供用之不竭的可再生战略橡胶资源,成为利国利民的新经济增长点。杜仲橡胶新兴产业所催生的新技术、新材料不仅能够带来丰富的新产品,进入社会生活的各个领域,还将从战略的高度对我国橡胶工业的发展产生深远的影响。

参考文献:略

第六届全国橡胶环保型助剂生产和应用技术研讨会
2010年6月27~29日在青岛举办