

· 专题综述 ·

天然高分子材料——杜仲胶的研究进展*

张继川 薛兆弘** 严瑞芳 方世璧

(中国科学院化学研究所 北京 100190)

摘 要 概述了国内外有关杜仲胶的研究概况. 首先介绍了杜仲胶的提取方法、分子结构及生物合成机理. 接着介绍了杜仲胶结晶特性, 如晶型的确定、制备方法及晶型之间的相互转化, 结晶熔点及结晶焓, 结晶速度及影响结晶速度的条件. 然后重点介绍了本小组近年来有关杜仲胶应用方面的研究, 如杜仲胶硫化三阶段, 弹性临界转变规律, 杜仲胶受温度控制的两个活跃的动态力学区域, 受交联控制的 5 种动态力学行为, 以及杜仲胶与合成反式-1,4-聚异戊二烯的比较. 最后展望了杜仲胶领域今后研究的发展方向.

关键词 杜仲胶, 生物合成, 结晶特性, 动态力学性能

2009 年我国汽车产销量分别达到 1379.1 万辆和 1364.5 万辆, 标志中国成为世界汽车业产销第一大国, 2010 年我国汽车产销量更是快速增至 1826 万辆和 1806 万辆^[1, 2]. 我国汽车工业的强劲发展, 必然带动轮胎工业的高速发展, 而消耗橡胶原材料 60% 以上的轮胎工业的高速发展自然会迅猛增加对橡胶原材料的需求^[3]. 自 2001 年始, 我国就成为世界橡胶消耗第一大国, 年消耗量比美、日两国的总和还多^[4]. 而我国天然橡胶的产量多年来始终徘徊在 60 万吨左右, 产能已达极限^[5]. 2009 年我国天然橡胶产量 64 万吨, 而消耗量达到 270 万吨, 对外依存度高达 78%, 天然橡胶的产能远远不能满足我国对天然橡胶的需求^[6]. 随着石油价格的不断上涨, 天然橡胶的价格也是急剧攀升, 2000 年不到 1 万元/吨, 2010 年底增加到 3.9 万元/吨^[7]. 此外, 东南亚一些国家正筹划建立类似欧佩克的橡胶输出国组织, 对天然橡胶的出口实行配额, 以期获得更大的经济和政治利益^[8]. 类似于铁矿石^[9], 我国天然橡胶资源受制于人的局面正在形成, 形势不容乐观. 在此背景下, 开发我国特有的杜仲胶作为第二天然橡胶资源是应对目前三叶天然橡胶资源短缺的最为有效的途径.

1 杜仲胶是我国特有的天然高分子资源

1.1 子遗植物——杜仲

杜仲^[10], 单科、单属, 落叶乔木, 是世界上珍惜的子遗植物. 我国杜仲森林资源总量占全世界 95%, 种植面积 400 万亩, 种植范围南起两广、北至吉林、东至山东、西达新疆, 可种植范围远远超过了三叶橡胶树^[11, 12].

杜仲是一种名贵中药, 具有补肝肾、强筋骨、调节血压血脂的作用^[13~15]. 然而杜仲树还生长一种天然高分子材料——杜仲胶^[16]. 在杜仲树的六大组织器官, 根、茎、叶、花、果实和种子中均有含胶细胞分布^[17], 但杜仲胶主要存在于杜仲叶、皮和种子当中, 其中叶含胶 2%~4%, 皮含胶 8%~10%, 籽含胶 10%~15%^[18].

东南亚的热带雨林里有一种古塔波树 (*palaquium gutta*), 南美的热带雨林里有一种巴拉塔树 (*mimusops balata*) 也含有反式-1,4-聚异戊二烯, 因此杜仲胶又被称作古塔波胶 (*gutta percha*) 或者巴拉塔胶 (*balata*)^[19]. Ziegler-Natta^[20] 催化剂问世以前, 古塔波胶曾被作为天然塑料广泛应用于海底电缆, 酸性腐蚀容器, 高尔夫球, 装饰品等制品^[16].

1.2 杜仲胶的提取方法

杜仲胶可以从杜仲叶、皮、籽中提取. 杜仲皮是名贵中药, 杜仲籽产量低, 而杜仲叶产量大, 容

* 2011-03-22 收稿, 2011-05-23 修稿; ** 通讯联系人, E-mail: zhixue@iccas.ac.cn

doi: 10.3724/SP.J.1105.2011.11076

易集中,成为目前杜仲胶提取的主要原料,但缺点是含胶量太低,需要处理的废渣太多.杜仲胶的提

取方法主要有碱处理法^[21]和溶剂抽提法^[22,23],具体工艺见图 1.

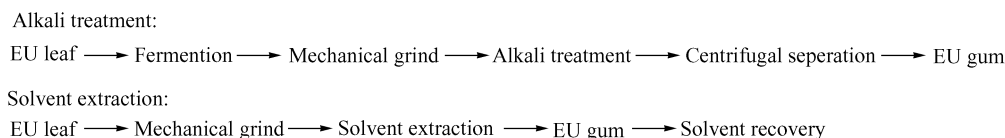


Fig. 1 Two methods of preparing EU gum

碱处理法由于操作复杂、成本高、污染环境,已经废弃不用.而溶剂抽提法,省时省力,溶剂循环利用,是目前杜仲胶提取的主要方法.2 种方法得到的杜仲胶的质量指标见表 1.

Table 1 Content of different component of EU gum

Component (%)	Alkali treatment ^[24]	Solvent extraction ^[25]
EU gum	>85	82
Resin	7.66	14.9
Ash	2	2.5
Water	<1	<1
Colour	White	Light brown

贵州大学的 Zhang 等^[26]开发出一种新的提胶方法,先用酶对杜仲叶进行预处理,然后再进行常规杜仲胶的提取.经过酶处理后,提胶效率大大提高,提胶质量也有很大提升.

1.3 杜仲胶的分子结构及生物合成

杜仲胶是天然橡胶的异构体^[16],二者的差别仅仅在于亚甲基位于双键的位置不同,亚甲基位于双键同侧,属于天然橡胶(顺式-1,4-聚异戊二烯);亚甲基位于双键的两侧,属于杜仲胶(反式-

1,4-聚异戊二烯),其化学结构式见图 2.

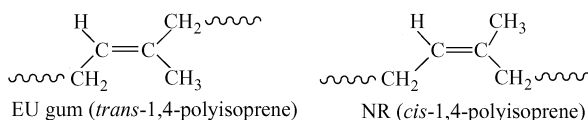


Fig. 2 Macromolecular structures of EU gum and NR

1989 年, Tanaka^[19]利用¹³C-NMR 的方法分析了从巴西山榄科植物(*achras sapota*)提取出来的 Chicle 胶的化学组成及分子结构,同时提出了 Chicle 胶中反式-1,4-聚异戊二烯的生物合成机理,发现 Chicle 胶中反式-1,4-聚异戊二烯的生物合成机理和天然橡胶的生物合成过程很类似^[27].同时分析了从东南亚山榄科植物(*palaquium gutta*)提取出来的古塔波胶(*gutta percha*)以及巴西山榄科植物(*mimusops balata*)提取出来的巴拉塔胶(*balata*)的分子结构和生物合成机理,最后得出结论,古塔波胶和巴拉塔胶属于同一种物质,具有相同的反式-1,4-聚异戊二烯化学结构,并且和 Chicle 胶中的反式-1,4-聚异戊二烯的生物合成机理完全相同,见图 3.

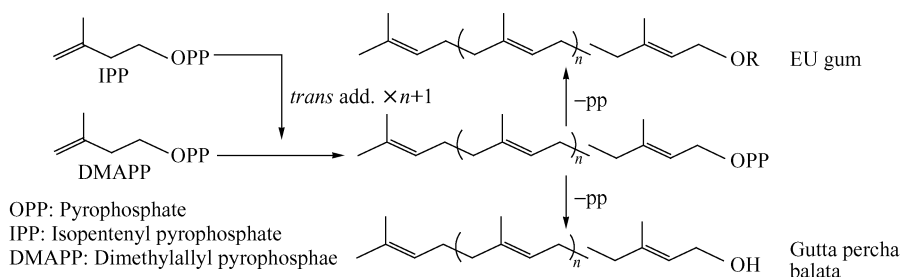


Fig. 3 Biosynthesis process of *trans*-1,4-polyisoprene^[19, 28] (Reproduced with permission from Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA)

1997 年 Tanaka^[28]又分析了从杜仲叶和皮中提出来的杜仲胶的化学结构,认为杜仲胶与古塔波胶,巴拉塔胶化学分子结构完全相同,生物合成机理也基本相同,唯一的差别在于,杜仲胶是以酯基(—OR)封端,而古塔波胶,巴拉塔胶是以羟基(—OH)封端.

2 杜仲胶的结晶特性研究

由于杜仲胶反式结构易结晶,因此它很早就被用来研究高分子结晶热力学及动力学,它本身的晶体结构及各种结晶现象因而也研究的比较透彻.

2.1 杜仲胶晶型的确定

杜仲胶存在 2 种晶型, α -晶型和 β -晶型, 熔点分别为 62℃ 和 52℃^[29, 30]. Bunn^[31] 在 1942 年用 X 射线研究了杜仲胶的结晶结构. 测得 α -晶型属于单斜晶系 (monoclinic), $P2_1/C$ 空间群, 链直线群为 P_c , 晶胞参数 $a_0 = 0.789$ nm, $b_0 = 0.629$ nm, c_0

$= 0.877$ nm, $\beta = 102^\circ$; β -晶型属于正交晶系 (orthorhombic), $P2_12_12_1$ 空间群, 链的直线群为 P_1 , 晶胞参数 $a_0 = 0.778$ nm, $b_0 = 0.1178$ nm, $c_0 = 0.472$ nm, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. 可以看出 α 型晶体的等同周期比 β 型晶体的长 1 倍, 其大分子空间排列结构见图 4.

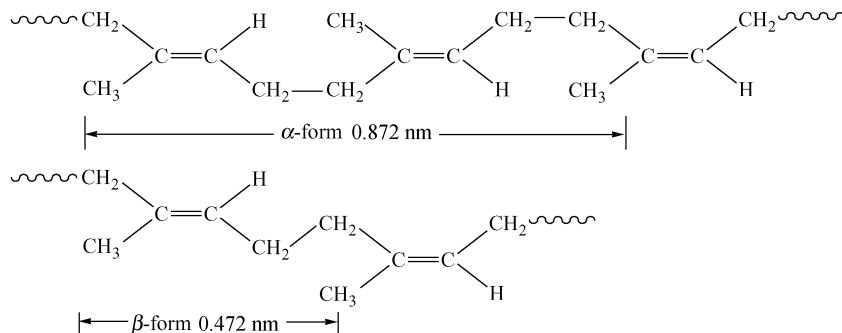


Fig. 4 Macromolecular structures of α -form and β -form of EU gum

Schuur^[32] 在偏光显微镜下观察了杜仲胶熔体低温结晶 ($T_c = 18^\circ$) 和高温结晶 ($T_c = 48^\circ$) 结晶形态, 发现低温结晶显示出黑十字消光球晶, 而高温结晶显示出树枝状球晶, 见图 5.

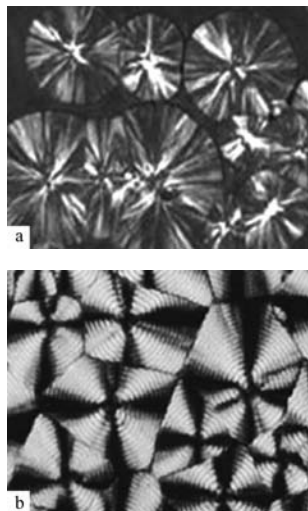


Fig. 5 PLM pictures of two crystalline forms of EU gum^[32] (Reproduced with permission from Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA)
a) α -form dendritic spherulite; b) β -form black cross spherulite

根据分析, 低温结晶观察到的黑十字消光球晶主要是 β -晶型, 而高温结晶观察到的树枝状球晶主要是 α -晶型. 可见, 两种晶型在偏光显微镜下很好区分.

Mandelkern^[33] 利用 WAXD 的方法分析了杜仲胶熔体低温结晶 ($T_c = 0^\circ$) 和高温结晶 ($T_c =$

55°) 的结晶结构, 见图 6, 图中虚线是低温结晶得到的 β -晶型的谱图, 实线部分是高温结晶得到的 α -晶型的谱图. 显然, 两种晶型的 WAXD 谱图也很好区分.

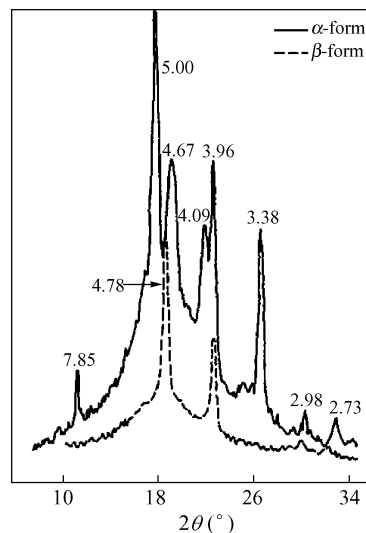


Fig. 6 WAXD spectra of two crystalline forms of EU gum^[33] (Reproduced with permission from American Chemical Society)

Fisher^[34] 通过电子衍射的方法测定拉伸条件下杜仲胶的结晶样品, 发现杜仲胶还存在第 3 种晶型—— γ 晶型, 也属于单斜晶系, 晶胞参数 $a_0 = 0.59$ nm, $b_0 = 0.92$ nm, $c_0 = 0.79$ nm, $\beta = 94^\circ$. Su^[35] 通过稀溶液喷射的方法制备杜仲胶的单链单晶和寡链单晶, 并通过电子衍射的方法发现一种新的晶体结构—— δ 晶型, 属于六方晶系 (hexagonal), 晶

胞参数 $a_0 = 0.695 \text{ nm}$, $b_0 = 0.69.5 \text{ nm}$, $c_0 = 0.661 \text{ nm}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. 但是到底存不存在这 2 种晶形, 目前还存在争议.

2.2 杜仲胶晶型的培养

由于杜仲胶至少存在 2 种确定的晶型, 这就增加了研究其结晶现象的复杂性. 如何得到单一晶型的杜仲胶样品, 目前有 3 条途径.

2.2.1 熔融结晶

杜仲胶的两种晶型的形成与冷却前样品熔融温度有关. 加热至 77°C 以上, 然后骤冷就得到单一的 β -晶型样品; 而直接从 70°C 以下的熔体冷却则得到含大量 α -晶型和少量 β -晶型的样品. 实践证明晶型很大程度上取决于结晶温度 T_c . Cooper^[36] 指出, 当 T_c 较高时有利于 α -晶型的形成, 当 T_c 较低时有利于 β -晶型的形成. 另外, 冷却速度对晶型的形成也有一定的影响, 见表 2.

表 2 表明, 从 70°C 迅速冷却至 0°C 或慢冷至 50°C 所占晶型绝大多数为 β 晶. 而从 70°C 迅速冷却至结晶温度, T_c 的温度越高, 则会生成更多的

α -晶型.

Table 2 Effect of the cooling rate on the formation of α -form and β -form of EU gum^[36]

Cooling from 70°C	A_α / A_β (ratio of peak area)
Cooling rapidly to 0°C	0.11
Cooling rapidly to 30°C	0.14
Cooling rapidly to 40°C	0.3
Cooling rapidly to 50°C	1.76
Cooling slowly to 50°C	0.05
Cooling slowly to 54°C	0.03

2.2.2 稀溶液结晶

1953 年 Schlesinger 和 Leeper^[37] 将 0.01% 的杜仲胶苯溶液冷却, 并用偏光显微镜观察析出的晶体, 认为得到的是杜仲胶单晶, 并首次提出高分子单晶的概念. Woodward^[38] 将浓度为 $5.4 \times 10^{-4} \text{ g/L}$ 的杜仲胶醋酸戊酯溶液先过冷至 0°C , 后加热到 $40 \sim 50^\circ\text{C}$, 最后在 T_c 下结晶; 又将浓度为 0.011 g/L 的杜仲胶醋酸戊酯溶液直接冷却至 T_c 下结晶, 结果见表 3.

Table 3 Effect of the crystallization temperature on the formation of α -form and β -form of EU gum^[38]

Method of crystallization	T_c ($^\circ\text{C}$)	Peak position of DSC ($^\circ\text{C}$)
Crystallizing from dilute solution of EU gum ($5.4 \times 10^{-4} \text{ g/L}$) with overcooling to 0°C	10	60 (α)
	20	62 (α)
	30	66 (α)
	32	68 (α)
	0	66, 48 (a few β)
	0	66, 48 (a few β)
Crystallizing from dilute solution of EU gum (0.011 g/L) without overcooling	10	50 (α)
	25	62 (α)

上述研究表明, 杜仲胶从稀溶液中结晶, 如进行过冷处理, 则生长的几乎全都是 α -晶型, 只是当 T_c 温度过低时才有少许 β -晶型. 若没有进行过冷处理, 直接结晶, 则 T_c 低时结晶为 β -晶型, T_c 高时结晶为 α -晶型. 另外, 分子量也有所影响. 分子量降低, 使直接结晶成 α -型晶体的 T_c 有所升高, 如 $M_n = 1.1 \times 10^5$ 的杜仲胶样品, $T_c = 30^\circ\text{C}$ 结晶才全成为 α -晶型. 当 $M_n = 2.5 \times 10^5$, $T_c = 20^\circ\text{C}$ 晶体已全为 α -晶型.

2.2.3 搅拌下的溶液结晶

Flanagan^[39] 将杜仲胶在 49°C (这个温度接近纤维状物能从溶液结晶的最高温度) 搅拌下, 从乙酸正丁酯中结晶, 得到唯一的 β -晶型. 这种晶体是一种纤维状物质, 有双折射性, 溶化后尺寸收缩 $1/4$, 最后一部分熔化温度为 81°C . 虽然下结论认为这高熔点部分是伸展链结晶还为时过早, 但

可能性很大.

2.3 杜仲胶结晶热力学研究

结晶熔点 T_m 和熔融焓 ΔH_{fus} 是结晶聚合物非常重要的热力学参数, 决定着结晶聚合物的宏观力学性能. Mandelkern^[33] 通过熔体结晶的方式得到了杜仲胶的 α -晶型和 β -晶型, 并使用 X-ray 的方法和热膨胀计 (dilatometric) 的方法确定了 2 种晶型的熔点、熔融焓和密度. Flanagan^[39] 重复了 Mandelkern 的实验, 并通过计算得到了另外一组热力学参数, 同时他还还将杜仲胶在 49°C 搅拌下, 从乙酸正丁酯溶液中得到一种晶体 (spin-crystals), 经 X-ray 的方法分析这种晶型为 β -晶型, 并确定了它的结晶熔点, 结果见表 4.

此外, Cooper 和 Vaughan^[40] 利用差热分析 (DTA) 的方法测定了不同条件下得到的杜仲胶的熔点, 其中 α -晶型的熔点在 $64 \sim 67^\circ\text{C}$ 之间, β -

晶型的熔点在 58 ~ 60.5℃ 之间. Boochathum 等^[41]利用不同温度下稀溶液结晶的方法培养杜仲胶晶体,并用 DSC 的方法测定了它们的熔点,其中 α -晶型的熔点在 58.2 ~ 69.9℃ 之间, β -晶型

的熔点在 51 ~ 57.2℃ 之间. 综上所述,杜仲胶不同晶型熔点的确定与其结晶方式和测试方法相关.

Table 4 Thermodynamics parameters of EU gum (T_m , ΔH_{fus} , ρ) obtained via Mandelkern and Flanagan

Author	Crystal form	Melting point(T_m , °C)	Fusion enthalpy	Density(ρ , g/cm ³)
			(ΔH_{fus} , kJ/mol repeat unit)	
Mandelkern ^[33]	α	74	12.8 ± 1	1.05
	β	64	6.4 < ΔH_{fus} < 9.6	1.04
Flanagan ^[39]	α	79.5	12.7	—
	β	82.4	10.5	—
	Spin-crystals	81.2	—	—

结晶度也是一个比较重要的热力学参数, Cooper 和 Vaughan^[40]应用热膨胀计的方法测定了不同样品单一晶型杜仲胶的结晶度,其中 α -晶型的结晶度在 34% ~ 42% 之间, β -晶型的结晶度在 29% ~ 32% 之间. Chou^[42]使用过氧化二异丙苯(1 wt%)交联杜仲胶使之成为交联网络,22℃ 拉伸的条件下测定其结晶度为 37%,并且发现该结晶度与形变和退火温度无关.

实际上, α -晶型和 β -晶型可相互转化. Mandelkern^[33]认为 β -晶型只是一种亚稳态,在一定条件下 β -晶型可向 α -晶型转变. Cooper 和 Vaughan^[40]报道在 53 ~ 63℃ 温度范围内, β -晶型可以向 α -晶型快速转变. Leeper 和 Schlesinger^[37]报道在 64 ~ 72℃ 温度范围内,在溶液中 β -晶型可向 α -晶型转变. Woodward 和他的同事^[38]研究了不同溶液中 β -晶型向 α -晶型的转变,发现只有未分级的杜仲胶才发生这种转变,条件是 35℃ 时,在乙酸甲酯溶液中溶胀 17 h,25℃ 时,在乙酸正丁酯溶液中溶胀 24 h 或者 35℃ 时溶胀 17 h.

Lovering 和 Wooden 指出^[43],由 β -晶型向 α -晶型转变只能通过熔融结晶,在固体状态下不会发生晶型的转变. 但是 Boochathum^[41]和他的同事研究了杜仲胶在正己烷和乙酸甲酯稀溶液中结晶时的熔点及晶型的相互转化,发现不但 β -晶型可以向 α -晶型转变,将杜仲胶结晶样品放置一段时间(1 ~ 3 个月)后,一部分 α -晶型也可以向 β -晶型转变.

对于 β -晶型,将其加热到 60 ~ 61℃,已有部分转变为 α -晶型,加热到 63℃,则完全转变为 α -晶型. β -晶型与 α -晶型的转化不是一个转变温度,而是一个转变区,而且溶剂对其有促进作用. 比如,同一个 β -晶型样品,在恒温条件下放置 130 h 没有发生任何变化,但是如果在 55℃ 的甲醇溶剂中恒温放置 48 h 之后,会有部分转变为 α -晶型. 这是由于溶剂的溶胀作用降低了链折叠的表面能,从而使 β -晶型向 α -晶型转变加速. 溶剂的溶胀作用越大,其加速作用越强^[44]. 如下 3 种溶剂比较说明,见表 5.

Table 5 Effect of the solvent on the formation of α -form and β -form of EU gum^[44]

Solvent	Temperature (°C)	Time (h)	Transformation	Melting point (°C)
Methanol	55	48	Partly	67
Acetone	55	48	Partly	71
Ethyl acetate: benzene (2:1)	72	72	Completely	—

Chaturvedi^[45]用显微镜,广角 X 光散射法、膨胀计法和 DSC 法研究了杜仲胶的熔融性能. 他发现在熔融 DSC 曲线上出现的多个熔融峰会随结晶温度而改变. 他认为杜仲胶仅仅存在两种晶型,多个峰的出现只是由于在低结晶温度下,成核速率比较高,大多数空间被晶核占据使得晶核很难通过链折叠机理发展成为完善的晶体. 如果这些

分子必须结晶的话,唯一的途径就是按照缨状微束的形式去结晶. 因此,低结晶温度下的晶体的类型和稳定性必然差于正常结晶过程得到的晶体,这就是所谓的二次结晶,具体表现为在 DSC 曲线上出现多个熔融峰. 而当结晶温度增加时,成核速率减少,熔体黏度减小,提高了结晶分子的运动性,有利于杜仲胶大分子的扩散,从而减少二次结

晶的数量,熔融峰也随之减少.

玻璃化转变温度 T_g 也是杜仲胶的一个非常重要的热力学参数. Morgan^[46] 利用动态力学的方法确定杜仲胶的 $T_g = -73^\circ\text{C}$, Dannis^[47] 利用热膨胀计的方法确定杜仲胶的 $T_g = -60^\circ\text{C}$, Lovering^[48], Tinyakova^[49], Cown^[50], 均利用 DSC 的方法测定了杜仲胶的 T_g , 分别为 -60°C , -70°C , -66°C . Burfield^[51] 总结了上述工作, 并利用 DSC 通过优化的加热速率 (20 K/min) 测定无定型状态下以及半结晶状态下杜仲胶的玻璃化转变温度, 结果见表 6.

总体来讲结晶状态下的 T_g 温度要高于无定型状态下的 T_g 温度, 说明结晶会升高杜仲胶的玻璃化转变温度, 这也是杜仲胶的 T_g 温度高于天然

橡胶的 T_g 温度的原因.

Table 6 Glass transition temperature (T_g) of different types of EU gum^[51]

	T_g ($^\circ\text{C}$)	
	Amorphous state	Semi-crystalline state
Sample 1	-68°C	-65°C
Sample 2	-69°C	-68°C
Sample 3	-70°C	-66°C

2.4 杜仲胶结晶动力学研究

在杜仲胶的结晶动力学方面, Cooper^[40] 用热膨胀计测定了杜仲胶的结晶速率, 发现结晶速率是由球晶的增长速率决定的, 结晶温度对于结晶速率有很大影响, 一般结晶温度越高, 结晶速率越慢, 具体数据见表 7.

Table 7 Crystallization rate and degree of crystallinity of EU gum at different crystallization temperatures^[40]

Crystallization temperature ($^\circ\text{C}$)	k Calc. for $n = 3$ (t in min)	Avrami index (experimental value) n	$\tau_{1/2}$ (min)	Crystallinity
52.5	3.39×10^{-9}	3.00	593	0.35
51	1.2×10^{-8}	3.00	413	0.37
47.5	1.88×10^{-7}	3.05	177	0.35
45	1.14×10^{-6}	2.74	96	0.36
42.5	5.25×10^{-6}	3.00	54	0.37

Davis^[52] 用透射电镜测定了杜仲胶薄层样品的球晶增长速率, 并给出了它与温度的关系, 无论是 α 球晶还是 β 球晶, 其结晶速度会随着结晶温度的升高而降低, 但会随着过冷程度的提高而增加. 在一定的结晶温度条件下, α 球晶的增长速率大于 β 球晶的增长速率, 但在相同过冷度时, β 球晶的增长速率大于 α 球晶的增长速率. Lovering^[53] 用偏光显微镜测定了杜仲胶的球晶增长速率与分子量的关系, 发现当分子量 $M_n < 1.5 \times 10^5$ 时, 杜仲胶的球晶增长速率与分子量成反比, 当分子量 $M_n > 1.5 \times 10^5$ 时, 这种依赖关系消失. Cooper^[40] 发现在杜仲胶当中添加天然橡胶会显著降低结晶速率, 结晶速率与添加量成反比, 其原因是天然橡胶的加入会增大共混体系的黏度从而会降低结晶速率. Arvanitoryannis^[54] 研究了牙科填料用的杜仲胶的结晶速率, 发现在杜仲胶中添加不相溶的无机盐 (BaSO_4 , CdSO_4 , Bi_2O_3 , ZnO_2) 会增加结晶速率, 而添加相溶性较好的石蜡反而会降低结晶速率.

3 杜仲胶的应用性研究

杜仲胶和天然橡胶的化学组成完全一样, 但

是二者的性状却迥然不同, 一个是柔软的弹性体, 一个是易结晶硬质塑料. 原因是二者的分子链的构型不同, 天然橡胶是顺式-1,4-聚异戊二烯, 为无规线团结构, 常温下为优良的高弹性体, 一百多年来为橡胶工业中做出了重要贡献, 至今还发挥着重要作用^[16]. 杜仲胶为反式-1,4-聚异戊二烯, 分子结构微观有序, 以折叠链的形式出现, 易于堆集而结晶, 常温为一种结晶性硬质塑料^[55]. 对于二者分子结构的深刻认识, 导致人们想利用杜仲胶的双键, 使其转变为弹性体, 以作为第二天然橡胶资源. 前人尝试了两种方法——异构化和硫化.

3.1 杜仲胶的异构化研究

杜仲胶的异构化研究进展曲折. Meyer 和 Ferri^[56] 用紫外光辐照天然橡胶的环己烷溶液, 经鉴定无异构化反应. Fisher^[57] 用磺酸、磺酰氯等与天然橡胶反应, Ferri^[58] 则使用四氯化钛等试剂. 这些方法后来经鉴定表明发生的反应主要是环化, 而非异构化. 因此三四十年代的早期研究认为天然橡胶和杜仲胶不可能异构化. 直到 20 世纪 50 年代末, Cunneen^[59] 等才摸索出了有效的异构化方法, 异构化试剂为硫代苯磺酸、 SO_2 等. 20 世纪 70 年代, 先进的 ^{13}C 核磁共振技术使深入到分

子链段的研究成为可能. Tanaka^[60] 用¹³C 核磁共振研究了异构化聚异戊二烯链的序列分布. 这些研究仅仅具有一定的理论价值, 异构化之后的硫化橡胶的强度和伸长率都很低, 不具备工业应用的价值. 人们想通过异构化获得杜仲胶弹性体的尝试收效不大.

3.2 杜仲胶的硫化研究

杜仲胶硫化的发展道路也不顺利. 由于早些时候机械地沿用传统的天然橡胶硫化配方, 没有得到弹性体, 只得到了类似皮革的硬质材料. 之后, 又有许多学者做了很多有益的探索, 取得了一些理论上的进展.

20 世纪 50 年代, 苏联的 Kargin 等在一个宽温度范围研究了杜仲胶力学性质随支化、交联等结构的变化. 发现结构化程度越高, 则所得样品的结晶度越低, 硫化的杜仲胶的强度、弹性模量以及其它一些力学性能与结晶度和交联度有关. 不同的硫化方法, 得到的分子有序排列不同, 聚合物的性质也不同. Kargin 等尝试了下述 4 种方法^[61]: (1) 143℃ 下用极细的, 分散的很好的硫磺; (2) 70℃ 下用极细的, 分散的很好的硫磺; (3) 20℃ 下, 在 S₂Cl₂ 蒸汽中; (4) 20℃ 下, 将杜仲胶的 CCl₄ 溶液与 S₂Cl₂ 石油醚溶液混合.

从 (1) 中得到的硫化产品 20℃ 下, 经过 10 个月仍能保持无定形态; 从 (2) 中得到的硫化产品 20℃ 下经过 6 个月后开始结晶; 从 (3) 和 (4) 中得到的产品仍保持晶体结构. 从宏观性能上, 他们还观察到交联剂硫的含量曾至 3.1% 时, 熔点还没

有明显变化, 但强度和模量会急剧下降. 然而 Saunders^[62] 的研究表明, 杜仲胶的熔点与交联度密切相关. 当交联剂硫的含量为 0.5% 时, 杜仲胶的熔点为 55℃, 硫的含量增加到 3% 时, 熔点降低至 45℃, 硫的含量达到 6%, 熔点降至 40℃. 显然, 随着交联度的增加, 熔点下降.

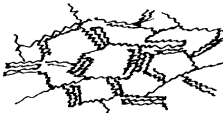
虽然取得了上述理论进展, 但它们所得的杜仲胶硫化样品均缓慢结晶, 拉伸时, 发生蠕变, 撤去外力, 并不立即恢复, 仅仅是缓慢回缩. 可见它们并没有得到真正的杜仲胶弹性体.

3.3 杜仲胶硫化过程的 3 个阶段

杜仲胶大分子链有 3 个特点: 链柔性、含双键、反式结构. 柔性链是保证构成弹性链的基础; 双键可以硫化; 反式结构的有序性使其容易结晶. 后者是导致杜仲胶与天然橡胶性状不同的决定因素. 要真正认识杜仲胶, 必须认清上述三者之间的相互关系.

Yan^[63] 深入研究了杜仲胶硫化成弹性体的可行性, 突破了传统配方, 终于将合成的反式-1,4-聚异戊二烯制成了弹性橡胶. 之后又将杜仲胶硫化成弹性体^[64]. 在研究中, 他进一步认识了杜仲胶反式结构的有序性与双键的可硫化性这一矛盾, 发现了杜仲胶的结晶性与交联度存在着反映硫化过程不同阶段性能突变的依赖关系, 提出了杜仲胶在硫化过程中存在 3 个阶段^[61], 从而使此研究有了重大突破, 并开拓了杜仲胶新的应用, 见表 8.

Table 8 Three stage theory of EU gum during vulcanization^[61]

Vulcanized stage	Vulcanized extent	Aggregate structure	Melting point (℃)	Macro-state
A stage	Unvulcanized		$\alpha = 62 \quad \beta = 52$	Plastic material at low temperature
B stage	Vulcanized slightly		52	Shape memory material
C stage	Vulcanized elastically		—	High elastic material

从表 8 看出, 在第一阶段, 未硫化的杜仲胶是结晶热塑性高分子, 存在 2 种晶型, 熔点分别为

62℃ 和 52℃. 由于杜仲胶是热的不良导体, 绝热性能较好, 在 60℃ 左右软化可手捏成型, 不会伤

及皮肤,冷却后又具有一定的硬度和刚度,利用这一点,开发出了一类新型的无需制模的医用代石膏功能材料^[65]. 在第二阶段,低交联度的杜仲胶是硬质热弹性体,是交联网络型结晶材料. 受热后具有橡胶弹性,受力可变形,冷却至室温变硬,并冻结住在变形态. 利用这一特性可将其发展成为一种热刺激性形状记忆功能材料^[66]. 第三阶段,弹性体. 交联度增至临界值($m = 43$, $M_c = 2924$),杜仲胶变成为柔软的弹性体. 由于是有序弹性,动态疲劳性能较好,将其与顺丁橡胶 1:1 共混做胎面胶制成了 3.25-16 型外胎,并经过了一年多行驶考验^[16].

3.4 杜仲胶的动态力学研究

作者在杜仲胶硫化三阶段的基础上,利用动态力学热分析(DMTA)研究了杜仲胶的动态力学性能^[61],发现杜仲胶的动态力学性能不仅与杜仲胶的玻璃化转变温度 T_g 有关,而且和杜仲胶的结晶温度 T_m 关系密切. 其动态力学性能受到杜仲胶的玻璃化转变与结晶熔融转变的双重控制. 而温度和交联度是改变杜仲胶的玻璃化状态和结晶状态的两个手段.

如果交联度一定,改变温度,杜仲胶的 $\tan\delta$ - T 曲线会展示出两个活跃的动态力学温度区域. 一个在 T_g 区域,受玻璃化转变机理控制;另一个在 T_m 区域,受结晶熔融机理控制,见图 7. 在 T_g 区域,杜仲胶的 $\tan\delta$ - T 曲线均展示出峰形,并受到结晶和交联的双重控制,结晶度越高,峰形越小;交联度越高,峰形越大. 达到弹性临界转变点时,杜仲胶在 T_g 区域的 $\tan\delta$ 峰突变至最大,此后 $\tan\delta$ 峰会随着交联度进一步增加逐步减小. 随着交联度增加, T_g 温度逐步向高温移动.

在 T_m 区域, $\tan\delta$ - T 曲线的变化比较复杂,随交联度增加,其 $\tan\delta$ - T 曲线首先趋向于无穷大,接着曲线会出现拐点,然后曲线成峰形变化,进而峰形消失,代之以下降台阶,最后下降台阶消失.

达到弹性临界转变点之前,杜仲胶在 T_g 和 T_m 区域的 $\tan\delta$ 值在硫化过程中存在动态逆向转变规律. 如果杜仲胶的 $\tan\delta$ 值在 T_g 区域增加,那么其 T_m 区域的 $\tan\delta$ 值必定降低,反之亦然. 在 T_g 区域,其 $\tan\delta$ 峰值与交联度成正比,与结晶度成反比;在 T_m 区域,其 $\tan\delta$ 峰值与结晶度成正比,与交联度成反比.

如果固定温度测试范围($-100^\circ\text{C} < T < 100^\circ\text{C}$),改变交联度,杜仲胶的 $\tan\delta$ - T 曲线会表

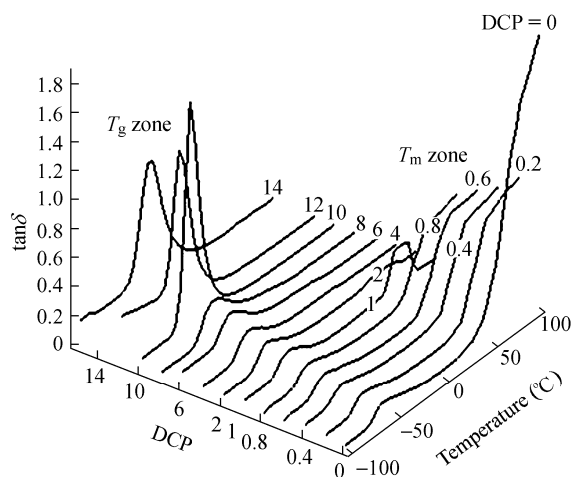


Fig. 7 $\tan\delta$ - T curves of EU gum with different crosslinking degree

现出 5 种不同的动态力学行为(见图 8). (1) 零交联度下(图 8(a)),杜仲胶的 $\tan\delta$ - T 曲线在 T_g 区域出现一个小包,在 T_m 区域 $\tan\delta$ 值趋于无穷大;(2) 低交联度下(图 8(b)),杜仲胶的 $\tan\delta$ - T 曲线在 T_g 区域的小包逐步增大,在 T_m 区域 $\tan\delta$ - T 曲线继续趋于无穷大,但是出现拐点,交联度越高,拐点越低;(3) 中等交联度下(图 8(c)),杜仲胶的 $\tan\delta$ - T 曲线在 T_g 区域的小包进一步增大,在 T_m 区域 $\tan\delta$ - T 曲线成峰形变化,交联度越高,峰形越小;(4) 高交联度下(图 8(d)),杜仲胶的 $\tan\delta$ - T 曲线在 T_g 区域的小包继续增大,在 T_m 区域 $\tan\delta$ - T 曲线出现沉降台阶,交联度越高,台阶下降越深;(5) 弹性交联度下(图 8(e)),杜仲胶的 $\tan\delta$ - T 曲线在 T_g 区域的峰形发生突变,在 T_m 区域, $\tan\delta$ - T 曲线单一下降.

显然杜仲胶的 $\tan\delta$ - T 曲线在 T_m 区域的变化与其交联网络结构密切相关. 零交联度对应 $\tan\delta$ - T 曲线无穷大;低交联度对应 $\tan\delta$ - T 曲线出现拐点,表明形成局部交联网络结构;中等交联度对应 $\tan\delta$ - T 曲线成峰形变化,表明形成整体交联网络结构;高交联度对应 $\tan\delta$ - T 曲线出现下降台阶,表明杜仲胶在交联内应力的作用下而结晶,结晶排列非常松散;弹性交联度对应 $\tan\delta$ - T 曲线单一下降,表明交联完全抑制了结晶,达到弹性交联网络结构.

3.5 杜仲胶与合成反式-1,4-聚异戊二烯性能的比较

杜仲胶的化学名称为反式-1,4-聚异戊二烯(*trans*-1,4-polyisoprene),简称 TPI. 黄宝琛开发了

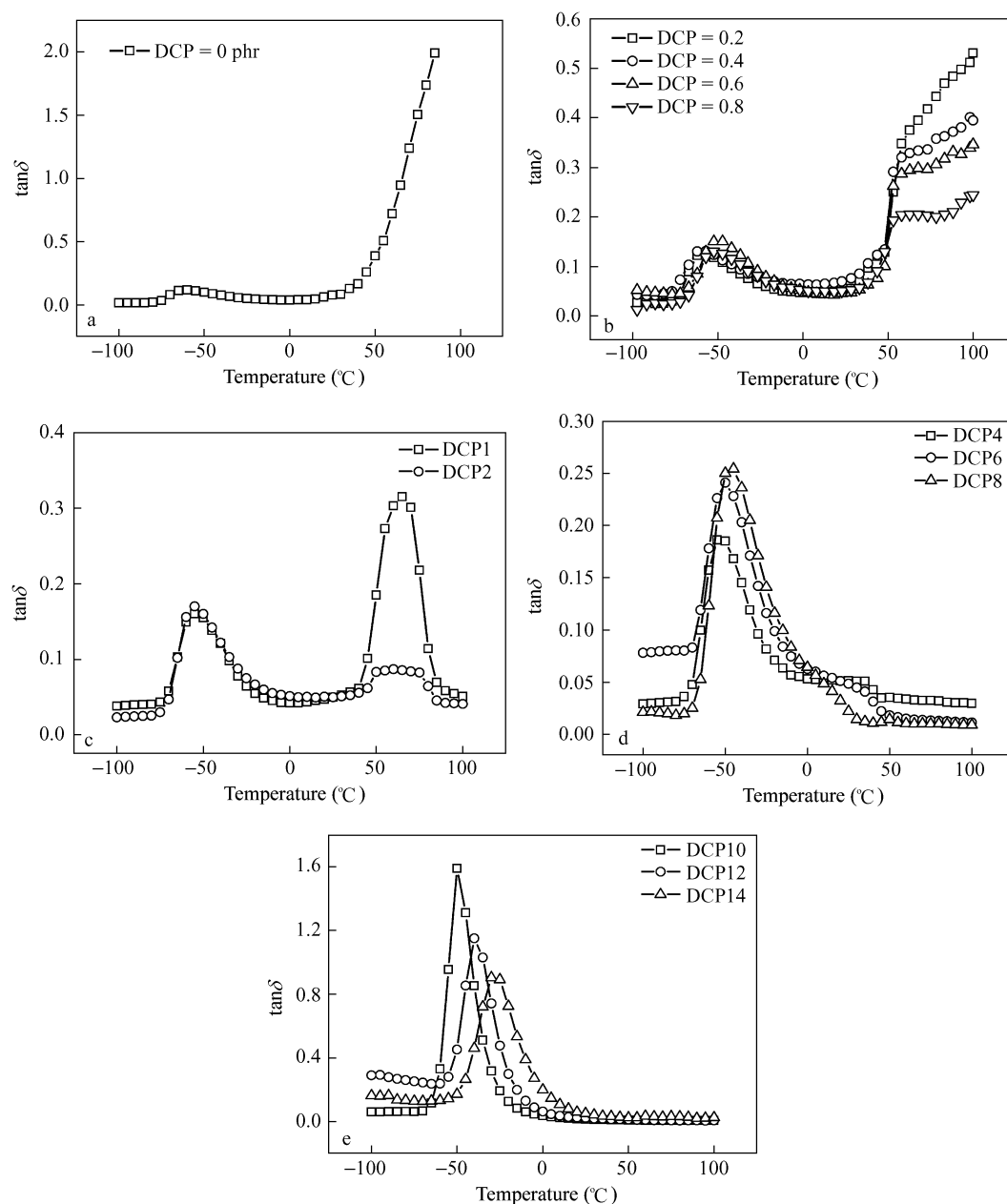


Fig. 8 Five dynamic mechanical behaviours of EU gum during crosslinking

一种负载钛催化异戊二烯本体沉淀聚合 TPI 粉料的新技术^[67]. 与传统钽体系溶液聚合法^[68,69]相比,生产工艺大为简化,催化效率提高 30 倍,产品反式结构可达 98% 以上,能耗、物耗大为降低,并且基本无三废排放,因此生产成本大幅度下降. 并在 2006 年底建成 500 吨/年合成 TPI 工业中试装置,一次投产成功,并连续生产 11 批约 10 吨合格的 TPI 产品^[70].

作者将杜仲胶和 TPI 进行了对比.¹³C-NMR 表明,杜仲胶为全反式-1,4-聚异戊二烯结构,而 TPI 含有 0.52% 的顺式-1,4-单元,以及 0.34% 的

3,4-单元. 说明杜仲胶大分子链规整性较好,而 TPI 大分子链规整性较差. WAXD 和 DSC 印证了这一结论,二者的结果表明,熔融室温结晶,杜仲胶结晶度较高,结晶速度较快,结晶尺寸较大;而 TPI 结晶度降低,结晶速度减慢,生成的晶粒尺寸变小. 因此,杜仲胶的应力-应变曲线是一条典型的结晶高分子的应力-应变曲线,整个过程包括 6 个阶段:弹性形变(OA),屈服(AB),应变软化(BC),冷拉(CD),应变硬化(DE),断裂(E),以及 3 个点:弹性极限点 A,屈服点 B,以及断裂点 E. 而 TPI 仅包含 5 个阶段,2 个点. 其弹性形变过

程(OA)和屈服过程(AB)融合在一起,弹性极限点A消失,见图9.

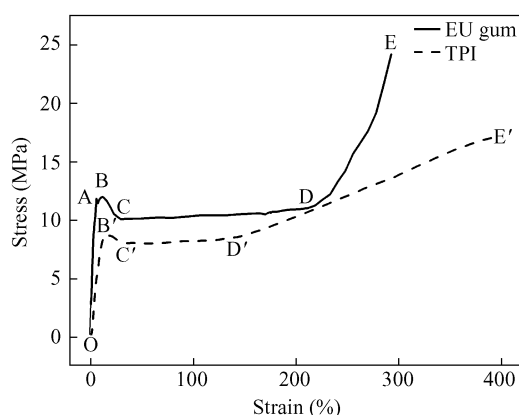


Fig. 9 Stress-strain curves of EU gum and synthetic *trans*-1,4-polyisoprene

3.6 杜仲胶的产业化发展方向

本研究组研究表明,杜仲胶不仅能应用于传统的海底电缆、高尔夫球、及装饰器件.还可以在绿色轮胎、医疗器械、消音减震、异型管件接头、密封堵漏等领域发挥独特作用.

(1)绿色轮胎.杜仲胶是发展绿色轮胎^[71-73]的一种理想材料,首先杜仲胶大分子链柔顺,弹性较好;其次杜仲胶大分子链规整,内摩擦比较小,生热低;最后杜仲胶大分子易结晶,在硫化共混橡胶中以微晶相存在,在遇到裂纹时会使撕裂拐弯,因而抗撕、耐穿刺.因此,在轮胎中添加一定比例的杜仲胶,将会使轮胎具有,高弹性、低生热、耐磨、耐撕、耐扎刺等特点.可以预见,在不久的将来杜仲胶在我国绿色轮胎的发展进程中必将占据一席之地.

(2)医疗器械.杜仲胶属于天然高分子材料,无任何毒副作用、也没有合成高分子普遍存在的催化剂残留问题,因此在医疗领域的应用前景广泛.首先以杜仲胶为基材制作的牙科填充材料^[74,75]占到全球市场的65%左右,深受医患的欢迎;其次,利用杜仲胶低温可塑的特点制作骨科外固定夹板,假肢市场前景广阔^[76-78];最后,利用杜仲胶形状记忆特性,制作可重复使用的矫形器材,可显著降低患者的医疗费用.

(3)阻尼材料.本研究组的研究表明,通过控制杜仲胶的交联密度,可使杜仲胶的 $\tan\delta$ - T 曲线呈现双峰特性^[79].虽然此时杜仲胶传统 T_g 区域的 $\tan\delta$ 峰较小,阻尼性能较差,但是在中高温下出现另一个 $\tan\delta$ 峰,其峰值大大超过同等温度

下传统阻尼材料氯化丁基橡胶的 $\tan\delta$ 值.据此可以开发出各种减震件、消音器件等.

(4)异型管件接头及密封堵漏材料.利用杜仲胶的形状记忆特性还可以开发出各种异型管件接头及密封堵漏材料^[80].由于杜仲胶具有优异的抗水解、抗霉烂变质、抗酸碱盐腐蚀性,因此对于在海底、湖底、河底以及深埋于地下的输气、输水、输油管线铺设中存在异型管件接头衔接,渗漏管件的密封堵漏等棘手问题意义重大.具有形状记忆功能的杜仲胶异型管件接头具有操作方便、密封性能好、不易腐蚀霉变等特点,市场应用前景广泛.

4 展望

目前,杜仲胶的研究出现了一些新的趋势,未来将会在两个方面形成研究热点,首先在杜仲胶绿色轮胎的应用研究方面.研究发现将杜仲胶与通用橡胶共混会出现杜仲晶相和橡胶无定型两相共存的情况,由于两相的界面有交联键链接,相容性大大改善,不会出现物理分层现象.在共混橡胶当中,当外力产生的裂纹遇到杜仲晶相时,会发生拐弯,这一现象可以显著改善共混橡胶的撕裂性能.此外,杜仲胶大分子链比较规整,内摩擦比较小,生热低.因此杜仲胶的高抗撕性能和低生热性能必将为我国发展高端绿色轮胎提供原材料支持.

其次在杜仲胶的动态力学方面,发现杜仲胶存在两个阻尼区域,一个是传统的低温玻璃化转变区域,另一个是中高温结晶熔融转变区域.虽然杜仲胶在传统的 T_g 区域,阻尼性能较差,但是在中高温下的 T_m 区域,阻尼性能较好.而传统阻尼橡胶的阻尼区域均处于低温 T_g 附近,室温或者中高温条件是无法利用到传统橡胶的优异的低温阻尼性能,这为杜仲胶在中高温阻尼方面的应用提供了广阔的前景.

我国是个天然橡胶资源十分匮乏的国家,虽然种植面积和产能均居世界第5位,但是每年的产量远远不能满足我国经济发展的需求,供需矛盾十分突出.而杜仲是我国的特有树种,发展杜仲胶作为第二天然橡胶资源必将彻底改变我国天然橡胶资源的短缺局面.在21世纪的中国,在适合杜仲栽种的长江、黄河中下游地区必将出现一个新的天然橡胶宝库,这也必将改变世界天然橡胶分布的格局,增强我国天然橡胶资源的话语权.

REFERENCES

- 1 Wei Yahua(魏雅华). Auto Time(时代汽车),2010,(1):45~48
- 2 Li Zao(立早). China Rubber(中国橡胶),2011,(2):9~10
- 3 Chen Zhihong(陈志宏). China Rubber(中国橡胶),2008,10:9~15
- 4 Liu Yang(刘阳),Ke Youpeng(柯佑鹏). Issues of Forestry Economics(林业经济问题),2010,30(4):309~312
- 5 Chen Jianbo(陈建波),Mo Yeyong(莫业勇),Chen Mingwen(陈明文),Wei Hongjie(魏宏杰),Sun Juan(孙娟). Tropical Agricultural Engineering(热带农业工程),2010,34(4):90~98
- 6 Wang Fengju(王凤菊). China Rubber Science and Technology Market(橡胶科技市场),2010,25(17):1~3
- 7 Hao Zhangcheng(郝章程). China Rubber(中国橡胶),2011,27(2):8~9
- 8 Yang Rui(杨瑞). China Rubber Science and Technology Market(橡胶科技市场),2003,18:17~18
- 9 Liu Jishun(刘继顺). Land & Resources Herald(国土资源导刊),2010,(3):48~50
- 10 Du Hongyan(杜红岩). Cultivation of High Yield and Quality of Eucommia Ulmoides Oliver(杜仲优质高产栽培). Beijing(北京):China Forestry Press(中国林业出版社),1996. 16~18
- 11 Zhang Kangjian(张康健),Zhangchan(张檀). Chinese Sacred Tree——Eucommia Ulmoides Oliver(中国神树-杜仲). Beijing(北京):Economic Management Press(经济管理出版社),1997. 1~10
- 12 DuHongyan(杜红岩),Xie Bixia(谢碧霞),Shao Songmei(邵松梅). Journal of Central South Forestry University(中南林业学院学报),2003,23(4):95~99
- 13 Xu Z H,Tang M T,Li Y,Liu F F,Li X M,Dai R T. J Agric Food Chem,2010,58(12):7289~7296
- 14 Gu J,Wang J J,Yan J,Cui C F,Wu W H,Li L,Wang Z S,Yu M,Gao N,Liu L,Ouyang D S. Journal of Ethnopharmacology,2011,133(1):6~13
- 15 Luo L F,Wu W H,Zhou Y J,Yan J,Yang G P,Ouyang D S. Journal of Ethnopharmacology,2010,129(2):238~243
- 16 Yan Ruifang(严瑞芳). In:Salamone J C ed. Polymeric Materials Encyclopedia,Vol 3. Boca Raton:CRC Press,1996. 2291~2299
- 17 Zhou Liying(周莉英),Liu Xiaoli(刘晓利). Journal of Shaanxi College of Traditional Chinese Medicine(陕西中医学院学报),2004,27(24):55~57
- 18 Liu Yingqiu(刘影秋),Guizhou Agricultural Sciences(贵州农业科学),1996,(6):58~60
- 19 Tanakn Y. J Appl Polym Sci:Appl Polym Symp,1989,44:1~9
- 20 Natta G,Pino P,Mazzanti G,Corradini p,Gianini U. Rend Accad Naz Lincei,1955,19:397~401
- 21 Lu Zhike(陆志科),Xie Bixia(谢碧霞),Du Hongyan(杜红岩). Journal of Fujian College of Forestry(福建林业学院学报),2004,24(4):353~356
- 22 Zhang Xuejun(张学俊),Zhou Lihong(周礼红),Zhang Guofa(张国发). Journal of Guizhou University of Technology(Natural Science Edition)(贵州工业大学学(自然科学版)),2001,(6):11~14
- 23 Zhang Xuejun(张学俊),Wang Qinghui(王庆辉),Song Lei(宋磊). Natural Product Research and Development(天然产物研究与开发),2007,6:1062~1066
- 24 Zhou Zhengxian(周正贤). Chinese Eucommia Ulmoides Oliver(中国杜仲). 1st ed. Guiyang(贵阳):Guizhou Science and Technology Press(贵州科技出版社),1993. 1~20
- 25 Chen shizhao(陈士朝). Rubber Industry(轮胎工业),1993,11:690~698
- 26 Zhang X. J,Cheng C,Zhang M,Lan X Y,Wang Q H,Han S F. J Agric Food Chem,2008,56:8936~8943
- 27 Lynen F,Henning U. Angew Chem,1960,72(21):820~829
- 28 Tangpakdee J,Tanaka Y,Shiba K I,Kawahara S C,Sakurai K,Suzuki Y. Phytochemistry,1997,45(1):75~80
- 29 Yan Ruifang(严瑞芳). Polymer Bulletin(高分子通报),1989,(2):39~44
- 30 Yan Ruifang(严瑞芳). Chemistry(化学通报),1991,(1):1~6
- 31 Bunn C W. Proc Royal Society,1942,A:180~183
- 32 Schuur G. J Polym Sci,1953,11(5):385~398
- 33 Mandelkern L,Quinn Jr F,Roberts A D. J Am Chem Soc,1956,78(5):927~932
- 34 Fisher D. Proc Phys Soc,1953,B66:7~9
- 35 Su F Y,Yan D H,Liu L Z,Luo J,Qian R Y. Polymer,1998,39(22):5379~5385
- 36 Cooper W,Smith P K. J Polym Sci,1963,A1:159~168
- 37 Leeper H M,Schlesinger W. J Polym Sci,1953,11:307~315
- 38 Anandakumaran K,Kuo C C,Woodward A. E. J Polym Sci,Polym Phys Ed,1982,20(9):1669~1676
- 39 Flanagan R D,Rijke A M. J Polym Sci,A-2,1972,10:1207~1219
- 40 Cooper W,Vaughan G. Polymer,1963,4:329~340

- 41 Boochathum P, Tanaka Y, Okuyama K. *Polymer*, 1993, 34(17): 3694 ~ 3698
- 42 Chou D G, Smith K J Jr. *Polym Eng Sci*, 1994, 34(4): 290 ~ 300
- 43 Lovering E G, Wooden D C. *J Polym Sci, A-2*, 1969, 7: 1639 ~ 1649
- 44 Lovering E G, Wooden D C. *J Polym Sci, A-2*, 1971, 9: 175 ~ 179
- 45 Chaturreddi P N. *J Materials Sci Letters*, 1992, 11: 1692 ~ 1695
- 46 Morgan R J, Nielsen L E, Bennett R. *J Appl Phys*, 1971, 42: 4653 ~ 4657
- 47 Dannis M L. *J Appl Polym Sci*, 1959, 1: 121 ~ 126
- 48 Lovering E G. *J Polym Sci, Polym Phys Ed*, 1970, 8: 747 ~ 752
- 49 Tinyakova E N, Dolgoplosk B A, Zhuravleva T G, Kovalevskaya R N, KurenGina T N. *J Polym Sci*, 1961, 52: 159 ~ 167
- 50 Cown J M G. *Eur Polym J*, 1975, 11: 297 ~ 300
- 51 Burfield D R, Lim K L. *Macromolecules*, 1983, 16(7): 1170 ~ 1175
- 52 Davis C K L. *J. Materials Sci*, 1979, 14: 2529 ~ 2536
- 53 Lovering E G. *J. Polym Sci Part C*, 1970, 30: 329 ~ 338
- 54 Arvanitoyannis I, Blanshard J M V. *Polym Int*, 1992, 27: 297 ~ 303
- 55 Qian R Y, Wu Z C, Yan R F, Xue Z H. *Macromol Rapid Commun*, 1995, 16: 19 ~ 23
- 56 Meyer K H, Ferri C. *Helv Chem Acta*, 1936, 19: 694 ~ 696
- 57 Fisher H L. *Ind Eng Chem*, 1927, 19: 1325 ~ 1327
- 58 Ferri C. *Helv Chem Acta*, 1927, 20: 1393 ~ 1396
- 59 Cunnen J I, Higgins G M C, Watson W F. *J Polym Sci*, 1959, 40: 1 ~ 13
- 60 Tanaka Y, Sato H. *Polymer*, 1976, 17: 116 ~ 133
- 61 Zhang Jichuan(张继川). Studies on dynamic mechanical properties and sound absorption performance of EU gum and its blends(杜仲胶及其共混物的动态力学性能及水下吸声性能的研究). Doctoral Dissertation of Institute of Chemistry, Chinese Academy of Science(中国科学院化学研究所博士学位论文), 2010
- 62 Saunders D W. *Trans Faraday Soc*, 1956, 52: 1414 ~ 1425
- 63 Yan R F. DE Patent 3227757. 1984-10-04
- 64 Yan Ruifang(严瑞芳), Xue Zhaohong(薛兆弘), CN patent 88103978. 0. 1988-07-04
- 65 Yan Ruifang(严瑞芳), Xue Zhaohong(薛兆弘), CN patent 88103742. 7. 1988-06-24
- 66 Yan Ruifang(严瑞芳), Lu Xukui(卢绪奎), CN Patent 92114761. 9. 1992-12-24
- 67 Huang Baochen(黄宝琛). *Chinese Chemical Industry(中国化工)*, 1998, 70: 39 ~ 38
- 68 Huang Baochen(黄宝琛). *Materials Review(材料导报)*, 2001, 15(2): 56 ~ 57
- 69 Huang Baochen(黄宝琛). CN patent 95110352. 0. 1995-02-17
- 70 Xiang Puji(向普及), Qi Lijie(齐立杰), Xiao Li(肖丽), Niu Fang(牛芳), Yuan Haipeng(袁海鹏). *Special Purpose Rubber Products(特种橡胶制品)*, 2010, (4): 50 ~ 54
- 71 Tu Xuezhong(涂学忠). *Tire Industry(轮胎工业)*, 1994, (12): 51 ~ 52
- 72 Jiang Pengcheng(蒋鹏程), Chen Fulin(陈福林), Cao Youming(曹有名), Zhou Yanhao(周彦豪), Zhang Haiyan(张海燕). *China Synthetic Rubber Industry(合成橡胶工业)*, 2009, 32(4): 332 ~ 338
- 73 Li Hantang(李汉堂). *Tire Industry(轮胎工业)*, 2007, 3: 135 ~ 140
- 74 Briseño Marroquín B, Wolter D, Willershausen-Zönnchen B. *International Endodontic Journal*, 2001, 34(1): 23 ~ 28
- 75 Gilhooly R M P, Hayes S J, Bryant S T, Dummer P M H. *International Endodontic Journal*, 2000, 33(5): 415 ~ 420
- 76 Yan Ruifang(严瑞芳), Xue Zhaohong(薛兆弘), Li Xiang(李翔). CN patent 02117642. 6. 2002-05-10
- 77 Yan Ruifang(严瑞芳), Xue Zhaohong(薛兆弘), Yang Daoan(杨道安). CN patent 02117643. 4. 2002-05-10
- 78 Yan Ruifang(严瑞芳), Xue Zhaohong(薛兆弘), Li Liangping(李良萍). CN patent 02117644. 2. 2002-05-10
- 79 Zhang J C, Xue Z H, Yan R F. *Chinese J Polym Sci*, 2011, 29(2): 157 ~ 163
- 80 Yan Ruifang(严瑞芳), Xue Zhaohong(薛兆弘). CN patent 93118760. 5. 1993-10-25

NATURAL POLYMER MATERIAL——RECENT STUDIES ON EUCOMMIA ULMOIDES GUM

ZHANG Jichuan, XUE Zhaohong, YAN Ruifang, FANG Shibi

(*Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190*)

Abstract Recent studies on *eucommia ulmoids* (EU) gum are summarized. The present paper firstly introduced the extraction methods, macromolecular structure and biological synthesis mechanism of EU gum; and introduced the crystalline characteristics of EU gum, such as the determination of crystal form of EU gum, the preparation and the conversion of various crystal forms of EU gum, the melting points and fusion enthalpy of EU gum, the crystallization rate and its dependent factors of EU gum and so on. Then, this paper highlighted the studies of application of EU gum which was made breakthrough progress by our group in recent years. Such as, the three stages during the vulcanization progress of EU gum, the critical elastic turning law of EU gum, the two active dynamic mechanical zones of EU gum controlled by temperature, the five dynamic mechanical behaviours of EU gum controlled by crosslinking degree, and the comparative studies of EU gum and synthetic *trans*-1,4-polyisoprene and so on. In the end, the future direction of study of EU gum is envisaged.

Keywords *Eucommia ulmoides* gum, Biological synthesis, Crystalline characteristic, Dynamic mechanical properties