

超微粉碎法提取杜仲橡胶及其结构分析

梁宁宁, 王颖悟, 辛振祥, 夏琳*

(青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室, 山东 青岛 266042)

摘要:采用超微粉碎方法对天然杜仲植物进行预处理,提取杜仲橡胶,并对其化学结构进行分析。结果表明:杜仲植物组织经超微粉碎处理,可暴露大量的杜仲橡胶,提高杜仲橡胶的提取率;杜仲橡胶中反式 1,4-结构质量分数高达 0.99,几乎不含顺式 1,4-聚异戊二烯;经超微粉碎处理的杜仲橡胶具有 4 万左右的相对分子质量,且相对分子质量分布相对较窄。

关键词:杜仲橡胶;超微粉碎;提取;结构

中图分类号:TQ332.3 **文献标志码:**B **文章编号:**1000-890X(2015)01-0053-04

杜仲属杜仲科落叶乔木,是我国特有的经济树种资源,是重要的轻工业材料^[1],也是亚热带和暖温带最具开发前景的重要胶源树种^[2]。我国杜仲种植面积占全球 90%以上,在杜仲橡胶的开发利用方面具有垄断性资源优势。近年来,杜仲橡胶作为一种“新型天然橡胶”备受国家的重视和行业的关注,杜仲橡胶有可能成为合成橡胶和天然橡胶的重要改性材料和补充材料,杜仲产业形成之后,杜仲橡胶有可能成为天然橡胶系列产品中的重要组成部分。

本工作研究杜仲植物的预处理和杜仲橡胶的提取及其性质。

1 实验

1.1 原材料及试剂

杜仲树皮、叶和籽,采自河南汝州杜仲种植基地;石油醚和无水乙醇(分析纯),莱阳经济技术开发区精细化工厂产品。

1.2 试验仪器

DSA50-GL1 型超声仪,福州德科精密工业有限公司产品;BX51 型偏光显微镜,日本奥林巴斯

基金项目:国家火炬计划项目(2012GH031523);国家自然科学基金委员会青年科学基金资助项目(51303092)

作者简介:梁宁宁(1989—),女,山东泰安人,青岛科技大学在读硕士研究生,主要从事天然杜仲橡胶的提取及在橡塑制品中的应用研究。

* 通信联系人

公司产品;TG209F1 型热重分析(TG)仪,德国耐驰公司产品;ANAVCE500 型核磁共振波谱仪,德国 Bruker 公司产品;TOSOH HLC-8320 型凝胶渗透色谱(GPC)仪,东曹(上海)生物科技有限公司产品。

1.3 杜仲橡胶的提取

以预处理后的杜仲植物为原料,选用石油醚作溶剂,料液比为 1 g : 30 mL,将预处理过的杜仲树皮、叶和籽在 75 °C 下进行提取,溶解出其中的杜仲橡胶,然后用无水乙醇将杜仲橡胶析出,晾干。

2 结果与讨论

2.1 杜仲橡胶提取的预处理技术

将杜仲的皮、叶和果实轻轻扯开,断面间会出现纤细透明、如玉如棉的缕缕银丝^[3],如图 1 所示。将这些天然的胶源物质提炼出来就可以得到白色杜仲橡胶。

杜仲橡胶虽然可以从杜仲树的树皮、叶子和果实中提取,但目前在提取环节上存在含胶量低、需要处理的废渣多等缺点,杜仲橡胶的提取过程中最为重要的是对杜仲的树皮、叶子和果实的预处理。预处理的主要目的是将杜仲橡胶丝尽可能多地暴露出来,便于下一步的溶液提取。

严瑞芳等^[4]以碾磨并辅助浓氢氧化钠熬煮进行预处理;陈增波^[5]以发酵并用质量分数为 0.02 的氢氧化钠溶液蒸煮,水力机打碎,游离出胶丝;

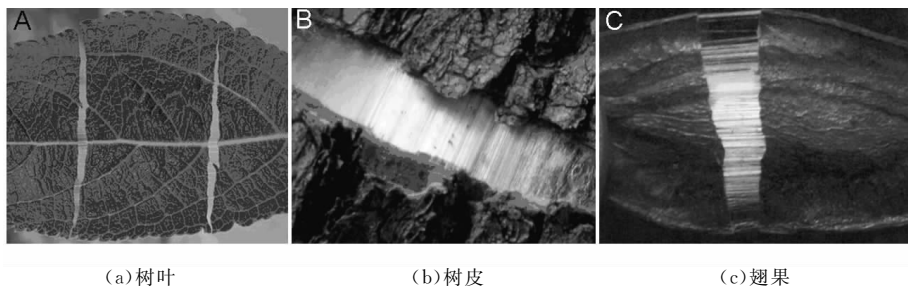


图1 杜仲树不同部分

马希汉^[6]用质量分数为 0.10 的氢氧化钠溶液在 90 ℃ 下蒸煮, 40 ℃ 下以浓盐酸处理; 张学俊^[7]采用多种复合酶对杜仲树叶进行酶解, 使杜仲丝游离出来。这些预处理往往都在酸、碱条件下进行, 存在排污量较大、处理周期长等缺点。

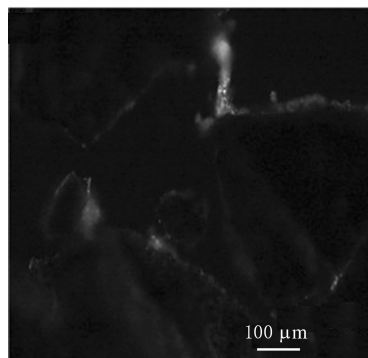
本工作针对杜仲含胶细胞及胶丝主要分布于维管系统的韧皮部中的特点, 采用超微粉碎预处理技术对杜仲树皮和树叶进行维管系统的超微切断, 然后经过风旋等机械过程, 最终得到含胶量较高的富胶絮状物。

以杜仲树叶为例, 胶丝在叶脉中基本都是成束平行分布, 脉粗则胶丝量多, 即胶丝在脉中的根数与脉的直径相关, 并且各级叶脉从基部到梢部逐渐变细。预处理的破碎程度越高, 杜仲橡胶暴露部分越多、越充分。杜仲叶的偏光显微镜照片如图 2 所示。由图 2 可见, 未经过预处理的杜仲树叶有少量杜仲橡胶的结晶部分暴露出来, 经过超微粉碎预处理后含胶量较高的絮状物中大量的杜仲橡胶丝暴露在植物外层。

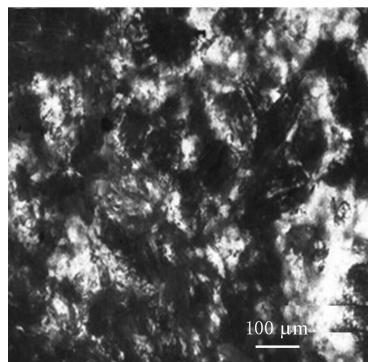
为了确定含胶量较高的絮状物中主要成分及其含量, 进行了 TG 分析, 结果如图 3 所示。由图 3 可见, 经过超微粉碎得到的杜仲叶子和树皮絮状物中分别含有质量分数高达 0.20 和 0.17 的不分解成分。这说明杜仲树皮和树叶在清洗、晾干等过程中, 可能会卷入一部分的泥土等杂质, 因此, 在杜仲树皮和树叶预处理过程中, 需要考虑泥土等杂质的影响。

2.2 杜仲橡胶的表征

图 4 所示为杜仲橡胶的 $^1\text{H-NMR}$ 核磁谱。由图 4 可见, 在 1.60 ppm 处的峰信号比较强烈, 这个峰是反式 1,4-结构甲基的质子峰, 1.67 ppm 处几乎没有信号, 表明在杜仲橡胶中几乎不含顺式 1,4-结构甲基上的质子峰, 即杜仲橡胶中几乎



(a) 未经处理的杜仲叶

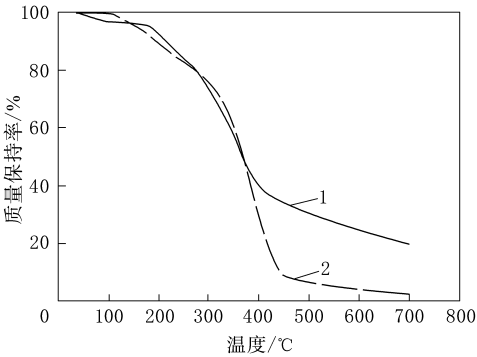


(b) 经过超微粉碎预处理的杜仲叶

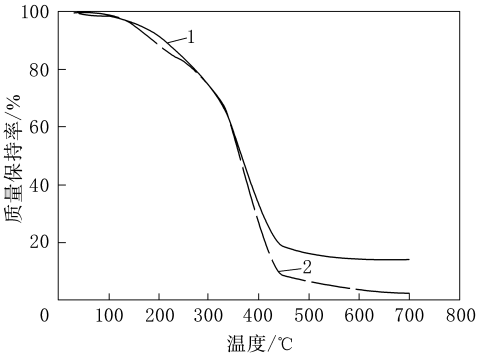
图2 仲杜叶的偏光显微镜照片

不含有顺式 1,4-聚异戊二烯。2.03 和 1.96 ppm 两处的信号是两个亚甲基的质子峰, 5.10 ppm 处的信号是 1,4-结构中双键的质子峰, 图中没有 1,2-结构和 3,4-结构中 H 的信号。通过峰面积计算, 图中表征反式 1,4-聚异戊二烯的反式 1,4-结构质量分数高达 0.99, 几乎不含顺式 1,4-聚异戊二烯。

为进一步确认超微粉碎机械处理杜仲植物对杜仲橡胶相对分子质量的影响, 用 GPC 曲线分析杜仲橡胶的相对分子质量及其分布, 结果见图 5 和表 1。由图 5 和表 1 可见: 采用经过超微粉碎机



(a) 叶子



(b) 树干

1—预处理;2—提取。

图 3 经过超微粉碎的杜仲叶子和树干提取出来的杜仲橡胶的 TG 曲线

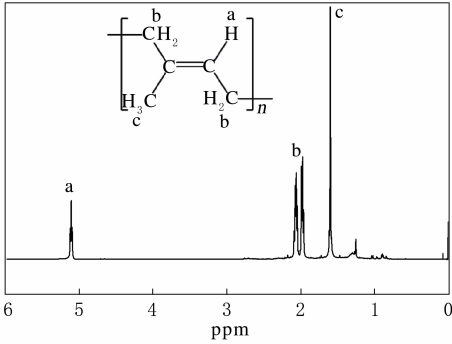
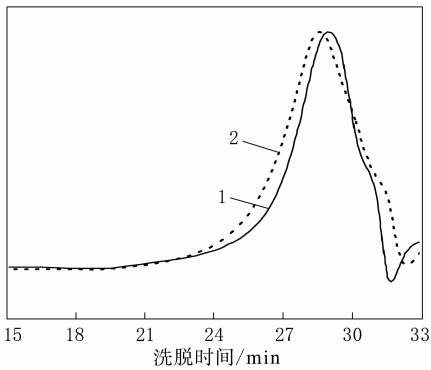


图 4 杜仲橡胶的¹H-NMR 谱

械处理后的杜仲树皮、树叶提取的杜仲橡胶相对分子质量在 4 万左右;并且采用超微粉碎机机械处理的杜仲树皮提取的杜仲橡胶比杜仲树叶具有稍大的相对分子质量。在杜仲植物中,杜仲橡胶原丝的相对分子质量可能比提取的杜仲橡胶相对分子质量大很多,提取是将杜仲橡胶原丝在机械外力的作用下破坏成短小的分子链,这在很大程度上降低了杜仲橡胶的相对分子质量,并且使相对分子质量相对比较均一。



1—树叶;2—树皮。

图 5 杜仲橡胶的 GPC 曲线

表 1 杜仲橡胶的相对分子质量及其分布情况

部 位	重均相对分子质量	多分散性指数
超微粉碎的杜仲树叶	39 170	2.2
超微粉碎的杜仲树皮	41 501	2.2

经过超微粉碎处理后,杜仲树叶和树皮的提取率分别可以达到 8%和 11%,远高于原杜仲树叶、树皮中的含胶量,说明超微粉碎法具有很好的暴露植物中杜仲橡胶的效果。

提取时间对杜仲橡胶提取率的影响见表 2。由表 2 可见,将提取时间由 30 min 延长至 120 min,杜仲树皮和树叶经过预处理的杜仲橡胶提取率并没有提高。

表 2 提取时间对杜仲橡胶提取率的影响 %

部 位	提取时间/min	
	30	120
超微粉碎的杜仲树叶	8	8
超微粉碎的杜仲树皮	11	11

3 结论

- (1)杜仲植物组织经超微粉碎处理,可暴露大量的杜仲橡胶,提高杜仲橡胶的提取率。
- (2)杜仲橡胶中反式 1,4-结构质量分数高达 0.99,几乎不含顺式 1,4-聚异戊二烯。
- (3)经超微粉碎处理提取的杜仲橡胶具有 4 万左右的相对分子质量,且相对分子质量分布相对较窄。

参考文献:

[1] 卢定强,赵辉,王俊,等. 基于杜仲的全生物炼制研究进展

- [J]. 现代化工, 2009, 29(3): 12-17.
- [2] 谢碧霞, 杜红岩, 杜兰英, 等. 不同变异类型杜仲果实含胶量变异研究[J]. 林业科学, 2009, 41(6): 144-146.
- [3] 欧阳辉, 余佶, 李继华, 等. 从杜仲翅果中提取杜仲胶的工艺研究[J]. 西北林学院学报, 2009, 24(4): 160-162.
- [4] 严瑞芳, 薛兆弘, 杨道安, 等. 杜仲胶综合提取方法[P]. 中国: CN 1054985, 1991-10-02.

- [5] 陈增波. 由杜仲叶或皮提取杜仲胶的方法[P]. 中国: CN 86100216, 1986-09-10.
- [6] 马希汉. 一种从杜仲叶中连续提取活性物质的方法[P]. 中国: CN 1400199A, 2003-03-05.
- [7] 张学俊. 从杜仲叶和皮中提取长丝杜仲胶的方法[P]. 中国: CN 101157827, 2008-04-09.

收稿日期: 2014-07-29

胶鞋生产须守住绿色底线

中图分类号: TS943.714 文献标志码: D

我国是世界最大的胶鞋生产国, 在青岛召开的 2014 绿色胶鞋高峰论坛上, 专家指出, 在当前人们追求环保健康的形势下, 企业若不加快研究胶鞋的环保性、安全性和健康性, 紧跟国际潮流, 不仅会使我国胶鞋产品的出口受到限制, 而且会影响行业的整体发展。GB 25038—2010《胶鞋健康安全技术规范》(以下简称《规范》)是绿色生产的底线, 企业必须严防死守, 从建立原料管控体系、生产过程无害化, 达到“绿色胶鞋”的标准。

虽然该《规范》实施已有 3 年多, 但我国胶鞋产业中仍经常暴出生产使用的胶水甲醛超标、合布工艺 pH 值不达标、胶粘剂中含有游离甲醛等问题。

据了解, 人的皮肤与外界直接接触时, 正常人体皮肤的 pH 值在 5.5~7.0, 只有这样才能有效保护人体不受细菌的侵害。许多胶鞋厂在制鞋过程中都要使用乳胶浆, 为了防凝要添加防凝剂。全国橡标委胶鞋标准技术委员会秘书长马燕红介绍, 防凝剂的使用量会影响乳胶浆的 pH 值, 生产企业在鞋材选购和胶鞋制作过程中须充分考虑 pH 值给人体可能带来的影响。在鞋面织物中, 为了提高染色牢度和防皱性而使用甲醛。当鞋在穿着和贮存过程中, 在温度和湿度的作用下, 鞋面织物会不同程度地释放出甲醛, 既污染环境, 又影响健康, 而甲醛过量还会导致皮炎, 甚至致癌。因此发达国家对胶鞋中甲醛含量都有严格控制。而防止胶鞋甲醛超标的有效方法是注意控制胶鞋各胶制部件的配方和胶粘剂的配方, 最好在材料进库前进行测试。

青岛科技大学副教授邓涛认为, 橡胶制品中所采用的石油系橡胶油中主要包括芳烃油、环烷油和石蜡油。由于芳烃油与橡胶的相容性好, 对

改善胶料的混炼、挤出、压延、硫化等性能效果好, 因此用量最大。芳烃油中含有的多环芳烃具有强的致癌性并对人体有其他危害。欧洲议会和欧盟理事会第 2005/69/EC 号指令早已规定, 橡胶制品中的多环芳烃总量必须小于 $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。通过使用特殊溶剂富集单环、双环芳烃并选择性脱除多环芳烃, 以满足橡胶相容性和环保指标的双重要求。在胶鞋生产过程中, 还要注重对产生有害物质原材料的替换, 达到绿色制造。橡胶加工过程也有可能出现粉尘、烟雾等有害物质, 而先进的生产工艺和精确的工艺条件, 会对遏制环境污染、提高产品质量做出重大贡献。

浙江人本鞋业有限公司于 2003 年就建有先进的产品检测室和原材料化学分析室, 并依照行业标准制定各项质量指标和更高的企业标准, 通过各种控制措施在确保产品具有良好品质的同时, 使人们穿着时的健康安全也有了保障。

际华三五三七制鞋有限责任公司研发中心主任周川泉表示, 我国胶鞋企业技术创新和研发能力不足, 出口企业环保意识滞后, 经常遭遇因质量不达标被退回的情况。今后企业应逐步加大自动化程度, 同时还要注重减少工厂生产过程中粉尘、污水和噪声污染。

上海上宏鞋业有限公司 2014 年实施电加热导热油供热取代原煤锅炉供蒸汽, 预计每年可减少排放二氧化碳 1 251 t、二氧化硫 10.3 t、氮氧化物 6 t 和烟尘 3.4 t, 既达到节能减排的目的, 又减少投资、降低运行费用, 且工作环境整洁。

中国橡胶工业协会胶鞋分会秘书长刘兰翎表示, 《规范》是胶鞋质量环保的底线。今后国家还会不断加大胶鞋抽检力度, 因此企业既要有品牌、质量意识, 又要有健康安全标准化意识。

(摘自《中国化工报》, 2014-10-29)