

# 杜仲橡胶两相提取及装备设计

石飞飞, 夏琳\*, 王彦, 辛振祥

(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:** 介绍杜仲橡胶的两相提取分离原理: 将有机溶剂与粉碎的杜仲植物混合后, 有机溶剂溶解植物纤维中的杜仲胶丝, 使用热水洗涤有机溶液可得到两相液体; 水相带走植物组织杂质, 在分离后的有机相中加入冰水可沉降杜仲橡胶。对比石油醚和氯仿作为有机溶剂在杜仲橡胶提取过程中的优缺点, 认为氯仿更适合用于两相法提取杜仲橡胶。以两相分离法为基础设计了杜仲橡胶提取装置, 并针对该装置使用中发现的问题对其进行了改进。

**关键词:** 杜仲橡胶; 石油醚; 氯仿; 两相分离; 纤维束

**中图分类号:** TQ332.2; TQ028.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2018)00-0000-04

近年来, 杜仲橡胶在绿色轮胎、医疗器械等领域研究取得一定进展<sup>[1-4]</sup>, 成为有巨大应用前景的生物橡胶资源, 受到广泛关注。2015年, 我国首套百吨级连续化杜仲橡胶生产装置在湖南湘西老爹生物有限公司建成投产。该生产线是我国第一条以杜仲籽壳为原料、可连续提取杜仲橡胶的百吨级生产线, 采用连续逆流管式工艺, 提取的杜仲橡胶纯度高, 且可自动化生产。该装置的建成投产可为杜仲橡胶规模化发展积累宝贵经验。

我们在杜仲橡胶提取方面做了较多工作<sup>[5-6]</sup>, 主要致力于两方面研究: (1) 对高效低价的提取关键技术进行攻关突破; (2) 使杜仲橡胶产品不断推陈出新, 实现产品升级。其中, 在杜仲橡胶的提取方面获得了多项专利, 例如, 在“杜仲橡胶的连续式提取设备”等专利中, 提出了杜仲橡胶的连续提取方法<sup>[7-9]</sup>; 在“杜仲橡胶超临界提取装置及杜仲橡胶提取设备”等专利中, 提出了杜仲橡胶的超声波、超临界提取方法<sup>[10-11]</sup>。

## 1 实验

### 1.1 原材料

生物酶解法处理的杜仲树皮, 贵州大学提供;

**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目(51303092); 山东省高等学校科技计划项目(J14LA12)

**作者简介:** 石飞飞(1989—), 女, 山东省聊城人, 青岛科技大学硕士研究生, 从事杜仲橡胶的提取及应用研究。

\*通信联系人(xialin@qust.edu.cn)

超微粉碎杜仲树皮, 采用超微粉碎设备处理, 自制; 石油醚、氯仿、无水乙醇(分析纯), 莱阳经济技术开发区精细化工厂产品; 合成反式异戊橡胶粉料和粒料, 青岛第派新材有限公司产品。

### 1.2 杜仲橡胶的提取

选用石油醚或氯仿作溶剂, 料液比为1 g : 30 mL。将处理后的杜仲树皮在一定温度下放入石油醚中搅拌一定时间, 溶解出杜仲橡胶, 加入热水(或温水)洗涤含胶溶液、分离, 最后再加入3倍石油醚体积的无水乙醇, 使杜仲橡胶析出, 晾干备用。

## 2 结果与讨论

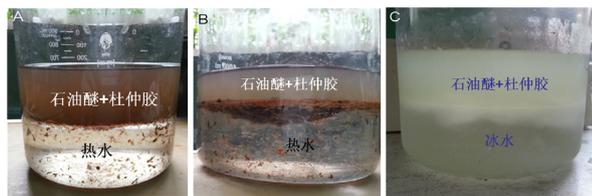
### 2.1 杜仲橡胶的两相分离原理

张学俊等<sup>[12-13]</sup>对杜仲橡胶的提取进行了研究, 发现石油醚在相对较高温度下对杜仲橡胶的溶解度较高, 而溶解度随着温度降低而下降, 利用该溶解度特性, 通过温度变化可将杜仲橡胶从石油醚中析出。然而, 在实际试验和生产过程中, 往往会有大量的植物组织和胶丝一起沉降, 造成提取的杜仲橡胶含有杂质。通过长期试验, 发现可以利用杜仲植物的亲水性去除植物组织, 然后采用冷水灌注方法分离杜仲橡胶<sup>[14]</sup>。

杜仲橡胶的石油醚溶液第一次加入热水后, 杜仲植物组织倾向于进入水相, 如图1(a)所示; 图1(b)是经过一次热水洗涤后, 再次向杜仲橡胶的石油醚溶液中加入热水。经过两次热水洗涤基本

可以去除残渣,得到较纯净的溶液。尝试用不同温度的热水进行提取(40, 50, 60, 70 °C),发现水温越高,残渣分离效果越好,温度太高时石油醚损耗严重,温度为60 °C时较好。

利用杜仲橡胶在石油醚中不同温度下溶解度不同的性质,向杜仲橡胶的石油醚溶液中加入冰水,进行杜仲橡胶沉降,沉降照片如图1(c)所示。杜仲橡胶从石油醚溶液中析出后,沉积在水与石油醚两相中间。



(a)第1次加入热水 (b)第2次热水洗涤 (c)杜仲橡胶沉降

图1 杜仲橡胶两相分离原理示意

在杜仲橡胶石油醚热-冷水交替提取试验中发现,由于石油醚密度(0.64~0.66 Mg·m<sup>-3</sup>)和杜仲橡胶密度(0.96~0.99 Mg·m<sup>-3</sup>)均小于水的(1.00 Mg·m<sup>-3</sup>),液相分离时石油醚溶液位于上层,下层是植物组织和水,植物组织去除较困难,且必须用热水洗涤,使工艺变得繁琐。

为此,采用氯仿作为杜仲橡胶提取溶剂进行试验。杜仲橡胶在氯仿中的溶解度对温度的依赖性较小。使用氯仿代替石油醚,可用常温水洗涤氯仿溶液,从而减少能耗、简化工艺。由于氯仿的密度(1.48 Mg·m<sup>-3</sup>)大于水的,分离时杜仲橡胶的氯仿溶液位于下层,植物组织和水相位于上层,如图2所示,相对较容易去除植物组织。向分离后的杜仲橡胶的氯仿溶液中加入反向溶剂乙醇即可得到纯度更高的杜仲橡胶。

## 2.2 杜仲橡胶的两相分离装置设计

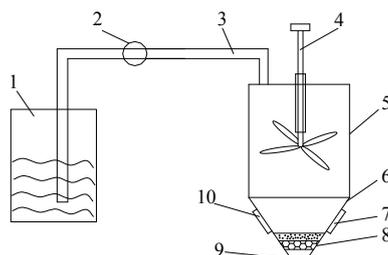
在杜仲橡胶提取过程中,过滤石油醚溶液杂质时,易堵塞过滤器,降低生产效率。为此,采用



(a)第1次加入室温水 (b)第2次加入室温水 (c)第3次加入室温水

图2 使用氯仿作溶剂分离杜仲橡胶

有机相-水相结合方法,用水相带走植物组织杂质,可降低杜仲橡胶在提取过程中的损耗,最大限度地减少分离杂质时的堵塞,析出的杜仲橡胶纯度也较高。在此基础上,设计了结构如图3所示的提取装置。



1—水箱;2—水泵;3—水管;4—搅拌桨;5—分离容器;6—容器锥形部;7,10—溶液排放口;8—可视窗;9—残渣排放口。

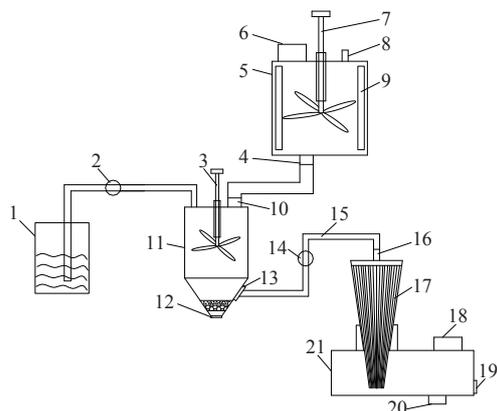
图3 杜仲橡胶提取装置结构示意图

该装置设有水箱和分离容器,由水箱将热水注入到分离容器中,热水使待分离的杜仲橡胶溶液分层,上层为杜仲橡胶溶液,下层为残渣和水的混合物,残渣和水通过分离容器上的残渣排放口排出,而杜仲橡胶溶液通过溶液排放口排出,整个分离过程不需要进行过滤即可除去杜仲橡胶溶液中的杂质,分离速度快。

## 2.3 两相分离装置改进

在分离装置使用过程中,发现石油醚和水混合后会产生部分不稳定乳液,这部分乳液在提取过程中被浪费。为此,对杜仲橡胶两相提取装置进行了改进,改进后的提取装置结构如图4所示。

改进后的杜仲橡胶两相提取装置工作过程为:将杜仲皮、杜仲叶、杜仲果实等从杜仲植物进口投放到反应容器中,石油醚等有机溶剂从溶剂进口注入反应容器中。启动加热器,将混合物加热至70 °C左右,混合物在搅拌桨的搅拌下反应,杜仲橡胶从植物中析出并溶解在溶剂中,形成含有植物残渣的杜仲橡胶有机溶液反应物。反应物经反应物入口进入一级分离容器中。控制泵体将热水箱中的热水加入一级分离容器。该反应物在热水的作用下分为两层,上层为不含残渣的杜仲橡胶溶液,其内含有部分水,下层为包含部分水的残渣。在残渣与杜仲橡胶溶液分离之后,手动或自动控制打开残渣排放口,将下层的残渣和水从残渣排放口排出。关闭残渣排放口,手动或自动



1—热水箱;2,14—泵体;3,7—搅拌桨;4—反应物出口;5—反应容器;6—杜仲植物进口;8—溶剂进口;9—加热器;10—反应物入口;11—一级分离容器;12—残渣排放口;13—胶液排放口;15—管路;16—倒锥形导管上端开口;17—纤维束;18—胶液出口;19—第二可视窗;20—排水口;21—二级分离容器。

图4 改进的杜仲橡胶两相提取装置

控制打开胶液排放口,排放一级分离容器中含水的杜仲橡胶溶液。将热水加入一级分离容器中,为使有机溶剂和水充分混合,以便溶液与残渣充分分离,可以控制搅拌桨不断转动搅拌,加速残渣的分离和沉淀。

含少量水的杜仲橡胶溶液从胶液排放口排出,在泵体的作用下,经管路由倒锥形导管的上端开口进入倒锥形导管内,沿纤维束向下流动。含水的杜仲橡胶溶液流经已表面处理的纤维束表面时,受纤维束的过滤、浸润、碰撞等作用,聚结成大分子液滴,并在纤维束表面张力和重力作用下流至二级分离容器,至此水与油相的杜仲橡胶溶液实现分离,水位于下层,杜仲橡胶溶液位于上层。通过第二可视窗观察二级分离容器中的两相分层界面,将水从排水口排出,杜仲橡胶溶液则从胶液出口排至蒸馏装置(图中未示出),蒸发有机溶剂后获得杜仲橡胶。图5(a)所示为加入反相溶剂乙醇得到的杜仲橡胶,图5(b)和(c)所示为合成反式异戊橡胶的粉料和粒料。

### 3 结语

(1) 采用石油醚或氯仿溶解杜仲橡胶的原理,可提取杜仲植物中的杜仲橡胶,使用热水对杜

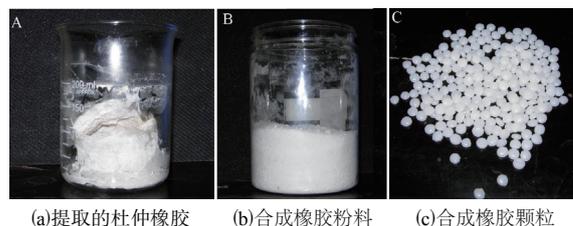


图5 提取的杜仲橡胶与合成反式异戊橡胶  
仲橡胶溶液洗涤,可大大减少杜仲橡胶分离过程中的堵塞,简化提取工艺。

(2) 采用两相提取方法,设计并改进了杜仲橡胶两相提取装置,提取装置可实现工业化生产。

### 参考文献:

- [1] 陈彰斌,黄自华,董晶晶,等. 杜仲橡胶在减震材料及制品中的应用研究[J]. 橡胶工业,2016,63(3):165-168.
- [2] 刘奇,杨凤,方庆红. 杜仲橡胶与合成反式1,4-聚异戊二烯非等温结晶性能对比[J]. 橡胶工业,2017,64(4):207-212.
- [3] 冯志博,张继川,张天鑫,等. 杜仲橡胶的研究现状与发展前景[J]. 橡胶工业,2017,64(10):630-635.
- [4] 王彦,段友顺,夏琳,等. 环氧化杜仲橡胶在白炭黑/丁苯橡胶复合材料中的应用[J]. 橡胶工业,2017,64(12):724-728.
- [5] 梁宁宁,王颖悟,辛振祥,等. 超微粉碎法提取杜仲橡胶及其结构分析[J]. 橡胶工业,2015,62(1):53-56.
- [6] 王彦,王颖悟,夏琳,等. 杜仲橡胶的有机相-水相法提取及其结构表征[J]. 橡胶工业,2017,64(11):650-654.
- [7] 夏琳. 杜仲橡胶的连续式提取设备[P]. ZL 201420054484. 3.
- [8] 夏琳,辛振祥,梁宁宁. 从杜仲植物中提取杜仲橡胶的设备[P]. ZL 201420455092. 8.
- [9] 夏琳,梁宁宁,沈梅,等. 一种天然杜仲纯胶的提取设备[P]. ZL 201420712550. 1.
- [10] 夏琳,辛振祥. 杜仲橡胶超临界提取装置及杜仲橡胶提取设备[P]. ZL 201320546043. 0.
- [11] 夏琳,辛振祥. 超声波辅助超临界流体提取杜仲橡胶的设备[P]. ZL201320575868. 5.
- [12] 张学俊,王庆辉,宋磊,等. 不同温度条件下溶剂循环溶解析出提取杜仲橡胶[J]. 天然产物研究与开发,2007,6:1062-1066.
- [13] Zhang X J, Cheng C, Zhang M M, et al. Effect of Alkali and Enzymatic Pretreatments of *Eucommia Ulmoides* Leaves and Barks on the Extraction of Gutta Percha[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, (56) 19:8936.
- [14] Xia L, Wang Y, Ma Z G, et al. The Organic-aqueous Extraction of Natural *Eucommia Ulmoides* Rubber and Its Properties and Application in Car Radial Tires[J]. Advances in Polymer Technology, 2017, 36(3):295-300.

收稿日期:2018-02-16

## Two-phase Extraction Principle and Equipment Design on Eucommia Ulmoides Gum

*SHI Feifei, XIA Lin, WANG Yan, XIN Zhenxiang*

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

**Abstract:** In this paper, two-phase separation principle of gutta percha was introduced: organic solvent could dissolve the gutta silk in plant fiber after mixing of organic solvent and comminuted eucommia ulmoides, the two-phase liquid could be obtained by using hot water to wash organic solution, in which the water phase took away the impurity of plant tissue. The following addition of ice-water to the organic phase after separation could get the settled gutta percha. Compared the petroleum ether and chloroform as organic solvents in the extraction process, the results showed that chloroform was more suitable for the extraction of gutta percha than petroleum ether. The gutta percha extraction device was designed based on the two-phase separation method, which also was improved according to the problems in use.

**Key words:** gutta percha; petroleum ether; chloroform; two-phase separation; fiber bundles