

离心浓缩天然胶乳的生产过程中组分与结构的变化

张志娥^{1,2}, 张会丰^{1,2}, 雷根珠^{1,2}, 马明月^{1,2}, 廖双泉^{1,2*}

(1. 海南大学材料与化工学院, 海口 570228; 2. 热带岛屿资源先进材料教育部重点实验室, 海口 570228)

摘要:离心浓缩法是目前工业生产天然浓缩胶乳的一种重要方法。本文研究了离心浓缩天然胶乳的生产过程中组分与结构的变化, 采用溴化法、凯氏定氮法和抽提萃取法等方法对天然胶乳的橡胶烃、蛋白质、类脂物、丙酮溶物、水溶物和灰分等组分的含量变化进行测定, 通过高分辨透射电子显微镜(HRTEM)、马尔文粒度仪、凝胶色谱仪(GPC)、核磁共振交联密度仪对天然橡胶粒子形态、粒径、分子量、交联网络等结构变化进行研究。结果表明:离心浓缩天然胶乳的生产过程中在混合澄清、过滤调节等阶段, 天然胶乳的组分与结构无明显影响。而离心浓缩使橡胶烃、类脂物和丙酮溶物含量增大, 而蛋白质、水溶物和灰分含量减小; 由于橡胶粒子形态的变化, 粒径逐渐减小, 而分子量、交联密度均增大。综合分析可得, 离心浓缩天然胶乳的生产过程中离心浓缩是天然胶乳组分与结构变化的关键过程, 且蛋白质和类脂物的变化对天然橡胶粒子形态、粒径、分子量和交联结构均产生一定的影响。

关键词:离心浓缩法; 天然胶乳; 组分; 结构

引言

天然胶乳作为一种生物合成的天然大分子乳液^[1,2], 易受橡胶树品系、树龄、产地、季节、割胶制度等因素影响, 导致其组分、结构甚至外观等存在巨大的差异^[3,4]。新鲜胶乳因干胶含量(一般仅 35% 左右)和纯度较低, 直接用来制造胶乳制品有很大的局限性^[5,6]。因此, 一般将新鲜胶乳浓缩成干胶含量为 60% 以上的浓缩天然胶乳。

20 世纪 20 年代, Traube 和 Utmark 先后提出了胶乳膏化和胶乳离心两种浓缩法, 这不仅解决了某些制品因胶乳浓度低导致的成型困难, 而且可为远离橡胶产地的用户大大节约胶乳运输、包装的费用。浓缩天然胶乳具有优异的成膜性能、湿凝胶强度、回弹性、高强度、伸长率以及易于硫化等综合性能, 是一种重要的工业原料, 故其应用范围相当广泛^[7,8]。浓缩天然胶乳的制备工艺中浓缩方法是关键, 一般有离心法、膏化法、蒸发法和电滗法。目前, 在生产的各种浓缩天然胶乳中, 以离心浓缩天然胶乳最多, 约占总产量的 95%。离心浓缩法的特点是生产过程短, 效率高, 浓度易控制, 所得胶乳纯度高, 黏度小, 产品质量较稳定, 适用性较广^[9~12]。

离心法浓缩天然胶乳生产的一般工艺流程为:

田间胶乳→检验过滤→澄清罐(池)→调节罐(池)(60 目筛)→离心机→离心浓缩天然胶乳→积聚罐→检验包装出厂

天然胶乳中除绝大部分的橡胶烃和水外, 还有许多非橡胶组分, 其中非橡胶组分中含量较多的是蛋白质、类脂物、丙酮溶物、水溶物和灰分。在天然胶乳离心浓缩过程中, 其组分与结构发生一定的变化^[13~15]。这不仅影响浓缩胶乳质量, 也进一步影响其工艺性能和产品性能。目前, 大多数研究者和生产者重点关注离心浓缩胶乳的品质^[16~19], 对其组分与结构变化研究较少, 所以研究在离心浓缩天然胶乳的

10.14028/j.cnki.1003-3726.2018.07.009

收稿:2018-01-22;修回:2018-05-23;

基金项目:国家自然科学基金(51363006), 公益性行业(农业)科研专项经费项目(20140366), 海南省重大科技计划(ZDKJ2016020-02);

作者简介:张志娥(1990-), 女, 硕士研究生, 研究方向为天然橡胶基础及改性;

* 通讯联系人, E-mail:lsqhnu@hainu.edu.cn.

生产过程中,天然橡胶组分与结构变化是很有必要的^[20~24]。

本文对离心浓缩天然胶乳的生产过程中不同工艺阶段,即从田间割胶获得新鲜胶乳(阶段Ⅰ),依序经过混合澄清(阶段Ⅱ)、过滤调节(阶段Ⅲ)、离心浓缩(阶段Ⅳ)等过程,采用溴化法、凯式定氮法和抽提萃取法等方法对天然胶乳中橡胶烃、蛋白质、类脂物、丙酮溶物、水溶物和灰分等含量变化进行测定;采用TEM、马尔文粒度仪、GPC、核磁共振交联密度仪对天然橡胶粒子形态、粒径、分子量、交联网络等结构进行研究,探讨离心浓缩天然胶乳的生产过程中天然胶乳的组分和结构的变化,从而找出影响天然胶乳组分与结构变化的关键加工过程,为今后研究浓缩胶乳的品质提供一定的理论依据。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

天然胶乳:海南金水橡胶加工厂提供;丙酮(分析纯),甲苯(分析纯),浓硝酸(分析纯),氢氧化钠(分析纯),四氢呋喃(光谱纯),浓硫酸(分析纯),硼酸(分析纯),均购自阿拉丁试剂公司;硬脂酸(分析纯),氧化锌(分析纯),购自国药集团化学试剂公司。

1.2 胶膜的制备

将天然胶乳样品铺膜于玻璃板上,厚度保持在2~4mm,于真空烘箱中室温下烘干8h,得到生胶片,取出保存于干燥器中备用。

1.3 测试表征方法

- 1.3.1 橡胶烃含量的测定 参照 GB/T 15904-1995 方法测定样品橡胶烃含量。
- 1.3.2 蛋白质含量的测定 采用 K9860 型全自动凯式测氮测定样品蛋白质含量。
- 1.3.3 类脂物含量的测定 分别称取 2.5g 的胶膜,用 60mL 的氯仿-甲醇混合液(体积比为 2:1)对进行抽提萃取。然后进行旋转浓缩后,再加入 4mL 的氯仿-甲醇混合液,再加入 1mL 的 9g/L 的氯化钠进行萃取。最后进行蒸发干燥,即可获得类脂物。
- 1.3.4 丙酮溶物含量的测定 参照 GB/T 3516-2006 抽提萃取法测定样品丙酮溶物含量。
- 1.3.5 水溶物含量的测定 参照 NY/T 1527-2007 方法测定样品水溶物含量。
- 1.3.6 灰分含量的测定 参照 GB/T 4498-1997 方法测定样品灰分含量。
- 1.3.7 高分辨透射电子显微镜(TEM)分析 采用四氧化锇在 4℃下固定胶乳,然后用 JOE JEM 2100 TEM 透射电镜对橡胶粒子形态结构表征。
- 1.3.8 粒径的测定 采用英国马尔文公司 Zetasizer Nano S90 型马尔文激光粒度仪测定样品橡胶粒子粒径。
- 1.3.9 分子量的测定 分别称量 50mg 胶膜样品,按 3~5mg/mL 的比例,加入四氢呋喃溶解,过滤,采用美国 Waters 公司凝胶色谱仪对样品分子量进行测定(以聚苯乙烯为标准样)。
- 1.3.10 交联密度的测定 采用德国 IIC-XIDS-15 交联密度仪进行测定,测试温度为 80℃。

2 结果与讨论

2.1 离心浓缩天然胶乳的生产过程中组分含量变化

天然胶乳具有非常复杂的成分,除大量的橡胶烃和水外,还有蛋白质和类脂物等非橡胶物质^[25~27]。图 1 是离心浓缩天然胶乳的生产过程中各组分含量变化曲线图。由图 1 可知,天然胶乳在离心浓缩前,即阶段Ⅰ、Ⅱ和Ⅲ中,天然胶乳各组分含量均无明显变化。天然胶乳离心浓缩前,橡胶粒子不仅受水分子热运动撞击做不规则的布朗运动,而且粒子保护层具有亲水性和带阴电性,故与密度相差不大的乳清较难分离。而只有相对密度较大的部分杂质沉到底部,所以天然胶乳离心浓缩前各组分均未明显变化。结合表 1 可知,天然胶乳在Ⅰ中橡胶烃、类脂物和丙酮溶物的含量分别是 26.43%、0.69%、1.09%,橡胶烃

是天然胶乳的最主要成分,而类脂物大部分吸附于橡胶粒子的表面上,并且类脂物中除磷脂外几乎都能溶于丙酮。经过离心浓缩后,随天然胶乳的浓度增大,三者相应增大为 56.26%、1.29%、1.55%。天然胶乳中的蛋白质约有 65%溶于乳清,水溶物与灰分也主要分布在乳清中,离心浓缩后乳清被除去,蛋白质、水溶物和灰分也大量被除去,由表 1 也可知,分别减小为 1.30%、0.10%、0.25%。

表 1 离心浓缩天然胶乳的生产过程中组分含量

Table 1 Components content of NR in the process of centrifugal concentrated latex production

组分	含量(%)			
	I	II	III	IV
橡胶烃	26.43	25.94	26.36	56.26
蛋白质	1.45	1.47	1.44	1.30
类脂物	0.69	0.70	0.68	1.29
丙酮溶物	1.09	1.13	1.12	1.55
水溶物	0.83	0.88	0.93	0.10
灰分	0.39	0.44	0.41	0.25

注：I-新鲜胶乳；II-过滤澄清；III-混合调节；IV-离心浓缩。

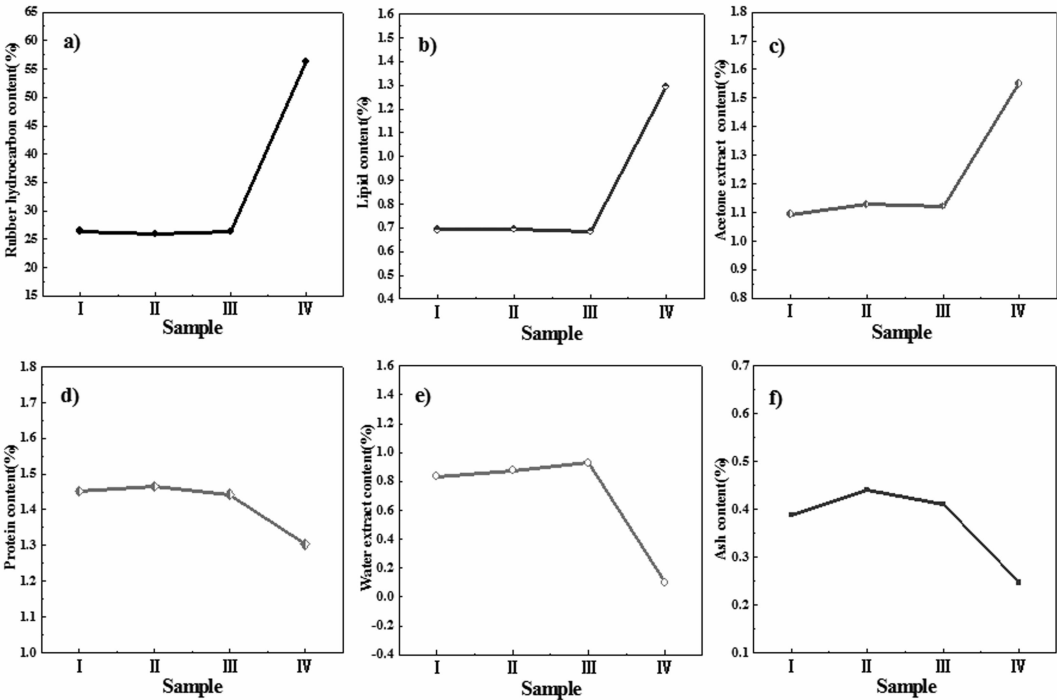


图 1 离心浓缩天然胶乳的生产过程中组分含量的变化

Figure 1 Components content of NR in the process of centrifugal concentrated latex production

2.2 离心浓缩天然胶乳的生产过程中橡胶粒子形态变化

由 Nawamawat 提出的橡胶粒子膜-核结构模型,即橡胶粒子是由疏水的橡胶烃构成内核,并被亲水的蛋白质和类脂物混合外层所包覆,如图 2 所示^[28,29]。由图 3 可知,橡胶粒子在离心浓缩天然胶乳的生产过程中均为球形的颗粒。从 I、II、III 可知,天然胶乳离心浓缩前,橡胶粒子形态无明显变化;由 IV 可知,天然胶乳橡胶粒子表面灰色区域明显变小,说明天然胶乳在离心浓缩后,橡胶粒子表面物质被除去,橡胶粒子形态也发生变化。由前人研究发现,天然橡胶粒子表面物质主要由能保持橡胶粒子处于稳定分

散状态的蛋白质和类脂物构成^[30,31]。因此,离心浓缩使橡胶粒子表面蛋白质和类脂物减少。对比离心浓缩前橡胶粒子表面,Ⅳ中天然胶乳橡胶粒子表面还剩一层非常薄的膜,结合非橡胶物质含量分析可知,此薄膜主要由残留于橡胶粒子表面上的类脂物和蛋白质组成。

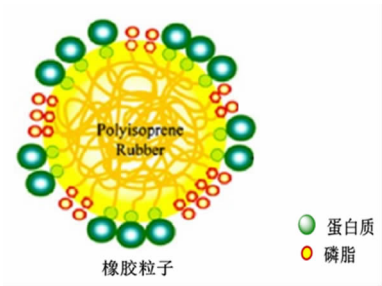


图 2 天然胶乳粒子的结构示意图

Figure 2 Schematic diagram of NRL particle

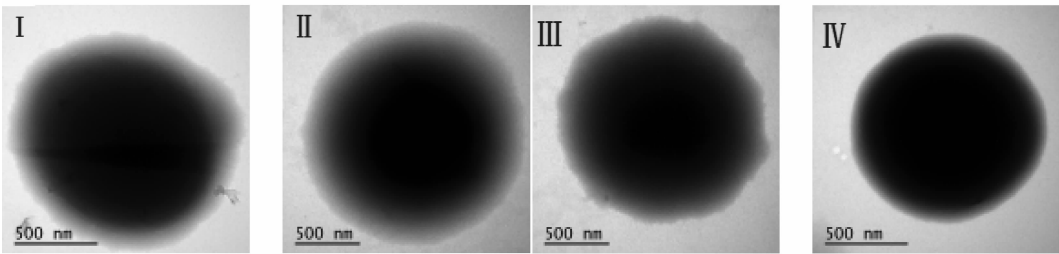


图 3 离心浓缩天然胶乳的生产过程中天然胶乳橡胶粒子透射电子显微镜图

Figure 3 TEM of NR particles in the process of centrifugal concentrated latex production

2.3 离心浓缩天然胶乳的生产过程中粒径变化

由表 2 可知,新鲜胶乳橡胶粒子平均粒径为 0.861 μm 。天然胶乳在过滤澄清过程中相对密度较大的杂质沉到罐底,相对密度较小的橡胶粒子上浮,故天然胶乳经过澄清后,平均粒径为 0.856 μm ,平均粒径仅减小了 0.005 μm 。天然胶乳混合调节后,橡胶粒子平均粒径进一步减小,为 0.844 μm 。与新鲜胶乳的橡胶粒子尺寸相比,粒径变化不大,仅减小了 0.017 μm 。说明过滤澄清、混合调节等过程主要为除杂过程。调节罐中胶乳流入离心罐,离心浓缩后胶乳平均粒径为 0.794 μm 。与离心浓缩前胶粒平均粒径相比,明显减小了 0.050 μm ,这与离心浓缩天然胶乳的生产过程中橡胶粒子的形态结构分析结果一致。图 4 是天然胶乳离心浓缩过程橡胶粒子粒径分布图。由图 4 可知,天然胶乳离心浓缩过程中橡胶粒子粒径分布逐渐变窄。结合表 2 可知,新鲜胶乳的橡胶粒子粒径跨度(即粒径分布宽度)为 4.565 μm ,经过过滤澄清、混合调节后,减小为 1.175 μm 。说明天然胶乳离心浓缩前大橡胶粒子被筛选除去,导致粒径跨度变小。离心浓缩后,粒径跨度进一步减小为 1.065 μm ,粒径跨度越小,天然胶乳的橡胶粒子均一性越好。

表 2 离心浓缩天然胶乳的生产过程中粒子尺寸

Table 2 Particle size of NR in the process of centrifugal concentrated latex production

样品	平均粒径/(μm)	粒径跨度/(μm)
I	0.861	4.565
II	0.856	3.242
III	0.844	1.175
IV	0.794	1.065

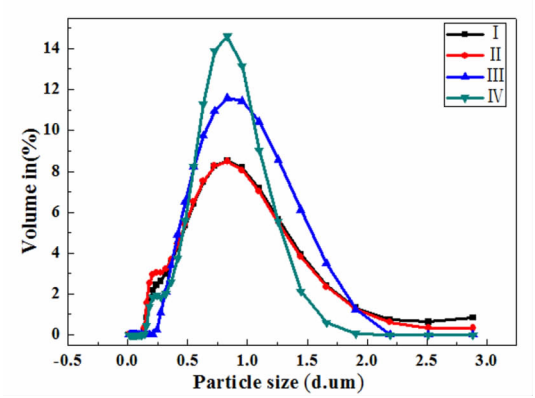


图 4 离心浓缩天然胶乳的生产过程中橡胶粒子粒径分布

Figure 4 Particle size distribution of NR in the process of centrifugal concentrated latex production

2.4 离心浓缩天然胶乳的生产过程中分子量变化

采用凝胶渗透色谱仪(GPC)测定天然胶乳橡胶分子量及其分布。由图 5 可知,新鲜天然胶乳离心前分子量分布曲线均为双峰型,而离心浓缩后天然胶乳的分子量分布曲线呈单峰型,橡胶分子量逐渐增加,分散系数逐渐减小。从表 3 可知,天然胶乳在离心浓缩前,即新鲜胶乳在过滤澄清、混合调节等过程中,橡胶分子量无明显变化,分别为 6.32×10^5 、 6.25×10^5 、 6.72×10^5 。离心浓缩后分子量明显增大为 7.75×10^5 。结合蛋白质和类脂物含量的变化分析可知,天然胶乳离心浓缩前,二者总含量为 2.12%;离心浓缩后,其增大为 2.59%。天然胶乳中与橡胶大分子中的 ω -端基相连接的蛋白质,和与橡胶大分子中 α -端基相连接的类脂物,作为交联点^[16,28],随蛋白质和类脂物总含量增大,交联点增大,其交联作用增大,因此,天然胶乳离心浓缩后橡胶分子量增大^[32,33]。

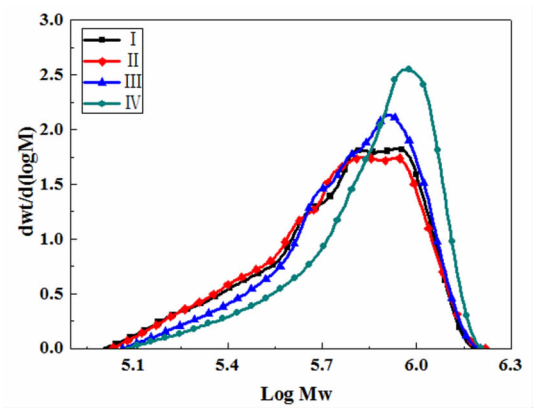


图 5 离心浓缩天然胶乳的生产过程中分子量及其分布

Figure 5 Molecular weight and its distribution of NR in the process of centrifugal concentrated latex production

表 3 离心浓缩天然胶乳的生产过程中橡胶分子量

Table 3 Molecular weight of NR in the process of centrifugal concentrated latex production			
样品	$M_w(10^5)$	$M_n(10^5)$	分散系数
I	6.32	4.71	1.34
II	6.25	4.68	1.34
III	6.72	5.30	1.27
IV	7.75	6.16	1.26

2.5 离心浓缩天然胶乳的生产过程中交联密度的变化

离心浓缩天然胶乳的生产过程天然橡胶(未硫化)的交联密度如表 4 所示。由表 4 可知,离心浓缩天然胶乳的生产过程天然橡胶的交联密度逐渐增大, M_c (即交联间分子质量)逐渐减小。对比分析表 4 中四组数据可得,离心浓缩前,交联密度较缓慢增大,而离心浓缩后,交联密度明显增大至 $2.17 \times 10^{-4} \text{ mol/mL}$ 。因为天然胶乳在过滤澄清、混合调节等均为除杂过程,蛋白质和类脂物的含量无明显变化,离心浓缩后,二者作为交联点,使分子交联,从而形成橡胶空间交联网络结构。图 6 是离心浓缩天然胶乳的生产过程中交联点数量变化曲线图。由图 6 可知,天然胶乳离心浓缩后,交联点数量明显增加至 1.21×10^3 。主要与离心浓缩天然胶乳的生产过程中蛋白质和类脂物的含量变化密切相关。结合上述分子量分析可知,交联点的增加使天然橡胶分子量增大为 7.75×10^5 。

表 4 离心浓缩天然胶乳的生产过程天然橡胶(未硫化)的交联密度

Table 4 Crosslink density of NR(unvulcanized) in the process of centrifugal concentrated latex production		
样品	交联密度($\times 10^{-4} \text{ mol/mL}$)	$M_c \text{ (kg/mol)}$
I	1.87	5.14
II	1.93	5.11
III	2.01	5.09
IV	2.17	5.21

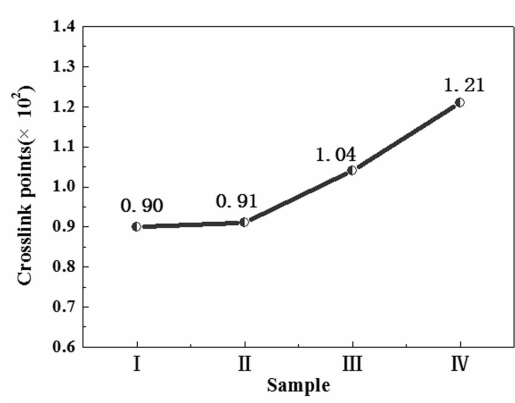


图 6 离心浓缩天然胶乳的生产过程中交联点数量
Figure 6 Crosslink points of NR in the process of centrifugal concentrated latex production

3 结论

天然胶乳离心浓缩前,即过滤澄清、混合调节等过程各组分含量、橡胶粒子形态、粒径、分子量和交联网络等均无明显变化;离心浓缩后,橡胶烃、类脂物和丙酮溶物含量均增大,而蛋白质、类脂物、水溶物和灰分含量均减少。天然橡胶分子链以蛋白质和类脂物为交联点而相互缠结,形成交联网状结构。天然胶乳离心浓缩后,随着蛋白质和类脂物含量的变化,天然橡胶粒子形态、粒径、分子量、交联密度均发生变化,即天然胶乳橡胶粒子表面物质减少,平均粒径减小;交联作用的增加,使天然橡胶分子量和交联密度均增大。因此,离心浓缩是离心浓缩天然胶乳的生产过程中天然胶乳组分与结构变化的关键过程。

参考文献:

[1] Berthelot K, Lecomte S, Coulary S B, Bentaleb A, Peruch F. Biochim Biophys Acta Biomembr, 2016, 1864, 388~399.
[2] Yamashita S, Yamaguchi H, Waki T, Aoki Y, Mizuno M, Yanbe F, Ishii T, Funaki A, Tozawa Y, Miyagi I Y, Fushihara K. ,

- Nakayama T, Takahashi S. *Elife*, 2016, 5, e19022.
- [3] Chiarellia D D, Rosab L, Rullia M C, Odoricob P O. *Clean Prod*, 2018, 172, 1739~1747.
- [4] Rochette C N, Crassous J J, Drechsler M, Gaboriaud F, Eloy M, Gaudemaris B, Duval J F L, *Langmuir*, 2013, 29: 14655~14665.
- [5] Tanaka Y. *Rubber Chem Technol*, 2009, 82: 283~314.
- [6] 赵菲, 毕薇娜, 张萍, 于建. *合成橡胶工业*, 2008, 31(1): 50~53.
- [7] Albouy P A, Guillier G, Petermann D, Vieyres A, Sanseau O, Sotta P. *Polym J*, 2012, 53(15): 3313~3324.
- [8] 肖国良, 彭小芹, 盖国盛. *橡胶工业*, 2004, (2): 78~82.
- [9] Sarkawi S S, Dierkes W K, Noordermeer J W M. *Rubber Chem Technol*, 2014, 87(1): 103~119.
- [10] 刘宏超, 王启方, 余和平. *广东化工*, 2013, 40(19): 71~72.
- [11] Ariyawiriyanan W, Nuinu J, Sae H K, Kawahara S. *Energy Procedia*, 2013, 34: 728~733.
- [12] Sainoi T, Sdoodee S. *J Agric Technol*, 2012, 8(4): 1497~1507.
- [13] Liu J, Wu S W, Tang Z H, Lin T, Guo B C, Huang G S. *Soft Matt*, 2015, 11(11): 2290~2299.
- [14] Wu L M, Liao S Q, Qu P, Zhou R J, Wang B X. *Adv Mater Res. Trans Tech Pub*, 2014, 1052: 231~241.
- [15] 吴龙梅. 天然胶乳橡胶粒子结构及分子链网络结构的研究. 海南: 海南大学硕士学位论文, 2015.
- [16] 张立群, 张继川, 廖双泉. 天然橡胶及生物基弹性体. 北京: 化学工业出版社, 2014.
- [17] 蔡克平, 黄胜良, 李普旺, 陈德, 胡颂平, 高天明, 刘元. *橡胶科技*, 2013, 11: 25~28.
- [18] Amnuayporn Sri S, Sakdapipanich J, Toki S. *Rubber Chem Technol*, 2008, 81(3): 753~766.
- [19] Soumahin E F, Obouayeba S, Anno A. *J Animal Plant Sci*, 2009, 2(3): 109~117.
- [20] Salomez M, Subileau M, Intapun J, Bonfils F, Sainte-Beuve J, Vaysse L, Dubreucq E. *J Appl Microbiol*, 2014, 117(4): 921~929.
- [21] Nimpaiboon A, Amnuayporn Sri S, Sakdapipanich J. *Adv Mater Res Trans Tech Pub*, 2014, 844: 101~104.
- [22] Nimpaiboon A, Amnuayporn Sri S, Sakdapipanich J T. *Rubber Chem Technol*, 2016a, 89(2): 358~368.
- [23] Nimpaiboon A, Sriring M, Sakdapipanich J T. *J Appl Polym Sci*, 2016b, 133(31): 43753.
- [24] Zhang L, Li H Q, Lai X J, Wu W J, Zeng X G. *Mater Lett*, 2018, 210: 239~242.
- [25] Rippel M M, Paula Leite C A, Vasconcelo S C M. *Microsc Microanal*, 2003, 9(2): 450~451.
- [26] Hasma H. *J Nat Rubber Res*, 1992, 7(2): 102~112.
- [27] Nor H M, Ebdon J R. *Prog Polym Sci*, 1998, 23(2): 143~177.
- [28] 张会丰, 蒋冰清, 赵富春, 彭政, 廖双泉. *热带作物学报*, 2017, 38(5): 1~6.
- [29] Wanchinee S, Pakamas B, Siridech B, Supranee K. *Ind Crops and Prod*, 2017, 108: 756~766.
- [30] Choothong N, Kosugi K, Yamamoto Y, Kawahara S. *React Funct Polym*, 2017, 113: 6~12.
- [31] Schmidt T, Lenders M, Hillebrand A, Deenen N V, Munt O, Reichelt R, Eisenreich W, Fischer R, Prufer D, Gronover C S. *BMC Biochem*, 2010, 11(1): 11.
- [32] Tangpakdee J, Tanaka Y, Wititsuwannakul R. *Phytochem*, 1996, 42(2): 353~355.
- [33] Cornish K, Castillón J, Scott D J. *Biomacromol*, 2000, 1(4): 632~641.

Changes of Components and Structure of Natural Rubber Latex in the Preparation Process of Centrifugal Concentrated Latex Production

ZHANG Zhi-e^{1,2}, ZHANG Hui-feng^{1,2}, LEI Gen-zhu^{1,2}, MA Ming-yue^{1,2}, LIAO Shuang-quan^{1,2*}

(1. *College of Materials and Chemical Engineering, Hainan University, Haikou 570228, China;*

2. *Key Laboratory Advanced Materials of Tropical Island Resources, Ministry of Education, Haikou 570228, China)*

Abstract: Centrifugation is an important method for producing the concentrated natural rubber latex (NRL) in the current industrial production. The aims of this project are to investigate the change of the components and structure of natural rubber latex in the preparation process of centrifugal concentrated latex production, including the rubber hydrocarbon, protein, lipid, acetone extract (AE), water extract, ash of NRL by bromination, Kjeldahl determination, extraction, etc; and particle morphology, size, molecular weight (M_w) and crosslinking network of NR by high resolution transmission electron microscope (HRTEM), Melvin granulometer, gel permeation chromatography (GPC) and nuclear magnetic resonance crosslink density meter. The result of research shown that all of the components and structure didn't change significantly in the process of clarifying and adjusting. While, with the contents of rubber hydrocarbon, lipid and AE, the contents of protein, water extract and ash decreased in the the centrifugating process. Furthermore, M_w and crosslink density both increased. According to the obtained results, the centrifugating is the key process for the components and structure of natural rubber latex in the preparation process of centrifugal concentrated latex production. And the particle morphology, size, M_w and crosslink structure were influenced by the changes of protein and lipid.

Key words: Centrifugation; Natural rubber latex; Components; Structure