

引用格式:孙泉,苏琳,刘桂杰,等.天然杜仲胶乳的制备及表征[J].北京化工大学学报(自然科学版),2022,49(4):56-64.

SUN Quan, SU Lin, LIU GuiJie, et al. Preparation and characterization of natural *Eucommia ulmoides* latex[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2022,49(4):56-64.

天然杜仲胶乳的制备及表征

孙泉¹ 苏琳² 刘桂杰¹ 邓琳德¹ 向万坤¹ 赵秀英^{1*}

(1. 北京化工大学 北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室, 北京 100029;

2. 中国船舶工业系统工程研究院, 北京 100094)

摘要:采用溶液乳化法制备了杜仲胶乳,考察了乳化配方及乳化工艺对乳化效果的影响,确定了如下制备条件:以杜仲胶的环己烷溶液(杜仲胶的质量分数为6%)为油相胶液,采用1% Brij-52、0.5% Tween-20、0.5% 十二烷基苯磺酸钠的三相复配乳化剂体系,油水体积比为1:1.5,乳化方式为高速搅拌(8 000 r/min, 10 min),除溶剂方式为旋转蒸发(-0.09 MPa, 40 °C),浓缩方式为离心浓缩(10 000 r/min, 10 min)。在优化条件下制备的杜仲胶乳的固含量可达54%,粒径约为330 nm, Zeta电位的绝对值可达57 mV。采用X射线衍射法(XRD)、差示扫描量热法(DSC)、傅里叶变换红外光谱法(FT-IR)、扫描电子显微镜(SEM)和偏光显微镜(POM)对制备的杜仲胶乳进行了表征,结果表明:乳化没有破坏杜仲胶的结晶性能,杜仲胶乳中仍存在大量的微结晶,杜仲胶乳的晶型中以 β 晶型为主。

关键词:杜仲胶; 溶液乳化法; 乳化剂; 乳化工艺; 结晶

中图分类号: TQ331.2 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2022.04.007

引言

作为三大高分子材料之一,橡胶材料是人们生活中不可或缺的重要材料,在交通、建筑、航天、军事、化工、农业、机械等领域得到了广泛应用。按照形态不同,橡胶材料可以分为固体生胶、胶乳、液体橡胶和粉末橡胶,其中胶乳是较为常用的橡胶材料,广泛应用于手套、气球、海绵、避孕套、胶管等制品中。按照来源不同,橡胶可以分为天然橡胶和合成橡胶,其中天然橡胶是重要的战略物资和工业原料。由于地理位置的限制,我国长期面临着天然橡胶自给率低下的问题,因此寻求一种可以替代天然橡胶的橡胶材料具有重要的现实意义。

杜仲胶(*Eucommia ulmoides* gum)来源于杜仲

树^[1],其主要结构为反式聚异戊二烯,与三叶橡胶树产生的天然橡胶互为同分异构体。由于反式结构更加规整,分子链微观有序,易于堆集结晶^[2],因此杜仲胶是一种性能优异的新型材料(如形状记忆材料等),同时它具有独特的橡塑二重性^[3],可以用于改性沥青、增韧塑料,并且在橡胶并用方面也有很好的应用前景^[4]。作为一种天然高分子材料,杜仲胶可以部分替代天然橡胶,在一定程度上缓解我国天然橡胶自给率不足的问题。但是由于提取工艺的限制,目前杜仲胶只有固体生胶而没有胶乳制品,制约了杜仲胶产业的进一步发展^[5]。

胶乳的制备方法有乳液聚合法、溶液乳化法、熔融乳化法、粉末再乳化法等^[6]。其中,溶液乳化法是将聚合物溶解在适宜的溶剂后再乳化的方法,所制备的胶乳较为纯净,仅含有聚合物粒子、水和少量表面活性剂。刘芸^[7]采用溶液乳化法制备了稀土系聚异戊二烯胶乳,对乳化剂配方和乳化工艺进行了优化,最终制得平均粒径约500 nm、固含量约63%的胶乳;辛欣^[8]采用溶液乳化法制备了新型反式聚异戊二烯胶乳,并考察了乳化配

收稿日期: 2022-03-06

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFC0308701)

第一作者: 男, 1995年生, 硕士生

* 通信联系人

E-mail: zhaoxy@mail.buct.edu.cn

方及工艺对乳化效果的影响,制得平均粒径约 600 nm、固含量约 45% 的稳定胶乳。目前,在橡胶胶乳的研究工作中,关于天然杜仲乳胶制备方面的报道较少。本文采用溶液乳化法制备了杜仲胶乳,考察了乳化配方及工艺对杜仲胶乳乳化效果的影响,确定了最佳的乳化剂配方和乳化工艺,制得质量较优的杜仲胶乳。

1 实验部分

1.1 实验原料

杜仲胶,山东贝隆杜仲生物工程有限公司;环己烷,分析纯,北京化工厂;山梨醇酐单月桂酸酯(Span-20)(化学纯)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)(分析纯)、山梨醇酐单月桂酸酯聚氧乙烯(20)醚(Tween-20)(纯度 $\geq 99\%$)、聚氧乙烯醚(Brij-52)(分析纯),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;乳化剂 OP-10(生化试剂)、油酸钠(化学纯)、聚乙烯醇(PVA-1788)(生化试剂),上海源叶生物科技有限公司;歧化松香酸钾,纯度 $\geq 25\%$,武汉华翔科技生物技术有限公司。

1.2 杜仲胶乳的制备

采用溶液乳化法制备杜仲胶乳。将杜仲胶溶解在环己烷中,其中杜仲胶的质量分数为 6%。将杜仲胶的环己烷溶液与乳化剂的水溶液混合,在高速剪切搅拌的作用下使其乳化均匀,得到粗胶乳。将粗胶乳中的环己烷脱除后得到稀胶乳,经浓缩后得到杜仲胶乳。

1.3 杜仲胶乳的质量评价

1.3.1 静置稳定性

取 15 mL 胶乳放入离心管中,常温下静置,观察并记录胶乳开始分层的时间。

1.3.2 析胶比及破乳率

析胶比指乳化过程中未完全乳化的橡胶质量占总橡胶质量的比,可以用于判断乳化是否完全。取 300 目(孔径约 48 μm)的铜网,称其质量为 m_1 ,将乳化完成后的粗胶乳通过铜网过滤,然后将过滤后的铜网在 70 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥至恒重,称其质量为 m_2 ,按照下式计算析胶比 R_s 。

$$R_s = \frac{m_2 - m_1}{m_0} \times 100\%$$

式中, m_0 为乳化过程中杜仲胶的总质量。

破乳率指在除溶剂过程中析出的橡胶质量占粗胶乳中橡胶总质量的比,可以用于判断乳化效果的好坏。取 300 目的铜网,称其质量为 m_3 ,将除溶剂后的稀胶乳通过铜网过滤,然后将过滤后的铜网在 70 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥至恒重,称其质量为 m_4 ,按照下式计算破乳率 R_d 。

$$R_d = \frac{m_4 - m_3}{m} \times 100\%$$

式中, m 为粗胶乳中杜仲胶的总质量。

1.3.3 粒径及 Zeta 电位

粒径大小及其分布是胶乳的重要特性之一,通常情况下,乳胶的粒径越小、分布越均一,其稳定性越好;Zeta 电位是表征分散体系稳定性的重要指标,Zeta 电位的绝对值越大,分散体系越稳定,当 Zeta 电位的绝对值大于 30 mV 时,可以认为分散体系较为稳定。采用 ZetasizerNano 型激光散射粒度电位仪(马尔文公司)测定胶乳的粒径和 Zeta 电位。将制备的胶乳用去离子水稀释约 50 倍至清晰透明状,然后进行测试。测试温度为 25 $^{\circ}\text{C}$,平衡时间为 60 s,测试 3 次取中位数。

1.3.4 固含量

胶乳固含量指胶乳体系中除水外其他物质的质量占总质量的比例。采用标准 SH/T 1154—2011^[9]测定胶乳的固含量。称取适量胶乳样品,称其质量为 m_5 ,然后在 70 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥至恒重,称其质量为 m_6 ,按照下式计算固含量 C_s 。

$$C_s = \frac{m_6}{m_5} \times 100\%$$

1.4 测试与表征

采用 XRD-6000 型 X 射线衍射仪(XRD)(日本岛津公司)测定样品的结晶状态。取适量杜仲胶和胶乳在 70 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘干,制备成边长约 10 mm、厚度约 2 mm 的正方形试样。扫描范围 5 $^{\circ}$ ~45 $^{\circ}$,扫描速度 3($^{\circ}$)/min。

采用 DSC204F1 型差示扫描量热仪(DSC)(瑞士 Mettler-Toledo 公司)测试样品的熔融温度。取适量杜仲胶和胶乳在 70 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘干,测试的样品质量约为 5.5 mg, N_2 气氛。测试温度程序为:消除热历史,降温至 -90 $^{\circ}\text{C}$ 保温 5 min,降温速率为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$;然后升温至 100 $^{\circ}\text{C}$,升温速率为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,记录升温曲线。

采用 Tensor 27 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)(德国 Bruker 公司)测试样品的红外光谱。采用衰减全反射(ATR)模式,测试范围为 4 000 ~ 500 cm^{-1} 。

采用 S-4800 型扫描电子显微镜(SEM)(日本 Hitachi 公司)观察样品的微观形貌。将制备的胶乳用去离子水稀释约 50 倍至清晰透明状,将其滴加到硅片上,自然晾干,然后将硅片粘到样品台上进行测试。

采用 ZEISS Axiolab 5 型偏光显微镜(POM)(德国蔡司公司)测试样品的晶体形态。将制备的胶乳用去离子水稀释约 50 倍至清晰透明状,另外取适量杜仲胶溶解在环己烷中配制成质量分数为 1% 的溶液,分别滴加到载玻片上,自然晾干,然后进行测试。

2 结果与讨论

2.1 乳化剂的选择

在胶乳的制备过程中,乳化剂的选择至关重要。根据亲水亲油平衡值(HLB)的大小,乳化剂可以分为油包水型($\text{HLB} < 8$)和水包油型($8 < \text{HLB} < 18$)。本文制备的杜仲胶乳属于水包油型乳液,因此选择 HLB 值在 8 ~ 18 范围内的乳化剂。

2.1.1 单一乳化剂

分别采用 Span-20、SDBS、OP-10、Tween-20、油酸钠、歧化松香酸钾、PVA-1788、Brij-52 作为乳化剂,按照油相和水相的体积比(油水体积比)1:3,将油相胶液加入含有乳化剂的水相中,以 8 000 r/min 搅拌 10 min,制得含有不同乳化剂的杜仲粗胶乳,观察单一乳化剂的种类和用量对乳化效果的影响,结果如表 1 所示。

由表 1 可知,选用单一乳化剂制备杜仲胶乳时,乳胶不能完全乳化,静置时很快发生相分离,且析胶和起沫严重,达不到理想的乳化效果。这是因为杜仲胶为反式聚异戊二烯结构,分子间排列较为紧密,同时杜仲胶的分子量大且分布较宽,单一乳化剂不能完全将其包覆^[10],导致乳液体系不稳定,容易发生相分离。因此,本文考虑采用复配乳化剂对杜仲胶进行乳化,从表 1 中选出乳化效果相对较好的 Tween-20 和 Brij-52 进行复配。

2.1.2 复配乳化剂

采用 Tween-20 与 Brij-52 复配的方式进行乳

表 1 单一乳化剂对杜仲胶乳化效果的影响
Table 1 Influence of a single emulsifier on the emulsification effect of *Eucommia ulmoides* gum

乳化剂	乳化效果		
	1% ^{a)}	3% ^{a)}	5% ^{a)}
Span-20	未完全乳化	未完全乳化	未完全乳化
SDBS	静置立即分层	静置立即分层	静置 30 min 分层
OP-10	未完全乳化	析胶严重	析胶严重
Tween-20	静置立即分层	静置 30 min 分层	静置 1 d 分层
油酸钠	未完全乳化	未完全乳化	析胶严重
歧化松香酸钾	未完全乳化	析胶严重	起泡严重,静置立即分层
PVA-1788	未完全乳化	未完全乳化	未完全乳化
Brij-52	静置 1 d 分层	起泡严重	起泡严重

a—乳化剂用量为乳化剂占水相的质量分数,下同。

化,考察两种乳化剂的用量及油水体积比对乳化效果的影响。使用正交试验法设计了 3 因素 3 水平的试验方案,如表 2 所示。采用相同的乳化工艺,以 8 000 r/min 搅拌 10 min 进行乳化,通过旋转蒸发除去溶剂,离心浓缩后,制得含有复合乳化剂的杜仲胶乳,考察各试验因素对乳化效果的影响,结果如表 3 所示。

表 2 正交试验的因素和水平
Table 2 Factors and levels of the orthogonal test

水平	因素		
	Brij-52 用量 A/%	Tween-20 用量 B/%	油水体积比 C
1	1	5	1:1.5
2	0.5	3	1:2
3	0.3	2	1:3

由于破乳率可以直观地表现出乳化效果,因此本文以破乳率为主要评价指标对正交试验结果进行极差分析。通过比较极差值 R ,可以得出各因素对乳化效果影响的大小顺序为: Tween-20 用量 $B >$ Brij-52 用量 $A >$ 油水体积比 C 。根据 K 值大小,得到正交试验的最优条件为 $A_1B_1C_1$,即 Brij-52 用量为 1%, Tween-20 用量为 5%,油水体积比为 1:1.5。在优化的条件下通过重复试验进行验证,制得的杜仲稀胶乳的破乳率几乎为 0,经离心浓缩后固含量可

表 3 正交试验结果
Table 3 Orthogonal test results

试验号	A 的水平	B 的水平	C 的水平	静置稳定性	破乳率/%	粒径/nm	Zeta 电位/mV
1	1	1	1	5 h 分层	0.1	411	-30.0
2	1	2	2	3 h 分层	17.0	428	-27.8
3	1	3	3	10 min 分层	52.0	899	-29.7
4	2	1	2	6 h 分层	0.5	442	-27.0
5	2	2	3	2 h 分层	27.0	625	-27.5
6	2	3	1	5 min 分层	60.0	660	-26.1
7	3	1	3	20 min 分层	47.0	730	-26.5
8	3	2	1	30 min 分成	22.0	940	-28.6
9	3	3	2	1 min 分层	75.0	507	-27.1
K_1	23.0	15.9	27.4				
K_2	29.2	22.0	30.8				
K_3	48.0	62.3	42.0				
R	25.0	46.4	14.6				

达 50% 以上,粒径约为 411 nm,Zeta 电位可达 -30 mV,浓缩胶乳放置一周无任何变化。

图 1 为验证试验中制备的杜仲胶乳的粒径分布和 SEM 图。由结果可以看出,杜仲胶乳的粒径分布较宽,存在较大粒径的胶乳粒子。主要原因是 Tween-20 的分子量为 1 226.48,产生相同乳化效果

时所需的质量大,乳化效率低。在本文所用的乳化剂中,SDBS 的分子量较小,仅为 348.48,因此本文考虑使用 SDBS 来代替部分 Tween-20 以改善乳化效果。

采用 Brij-52、Tween-20、SDBS 三相复配乳化剂对杜仲胶进行乳化,结果如表 4 所示。当 SDBS 用量为 1% 时,随着 Tween-20 用量的减少,杜仲胶的乳化效果先变好后变差;Tween-20 用量为 0.5% 时,析胶比为 0.5%,破乳率为 0,胶乳粒径较小,Zeta 电位的绝对值较高。当 Tween-20 用量为 0.5% 时,随着 SDBS 用量的减少,杜仲胶的乳化效果先变好后变

表 4 Brij-52、Tween-20、SDBS 三相复配乳化剂对杜仲胶乳化效果的影响

Table 4 Influence of Brij-52, Tween-20 and SDBS three-phase compound emulsifiers on the emulsion effect of *Eucommia ulmoides* gum

Brij-52 用量/%	Tween-20 用量/%	SDBS 用量/%	析胶 比/%	破乳 率/%	粒径/ nm	Zeta 电位/mV
1	5	0	0	0.1	411	-30.0
1	2	1	1	1	389	-58.5
1	1	1	0.5	0.5	378	-63.1
1	0.5	1	0.5	0	338	-64.2
1	0.3	1	1	1	401	-58.1
1	0.5	0.5	0	0	321	-53.5
1	0.5	0.3	1	0.5	461	-51.4

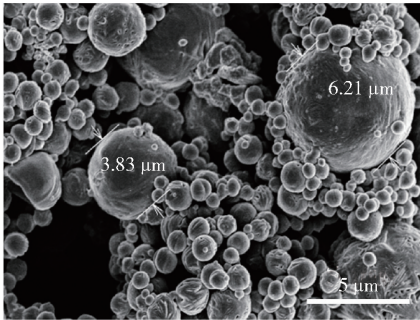
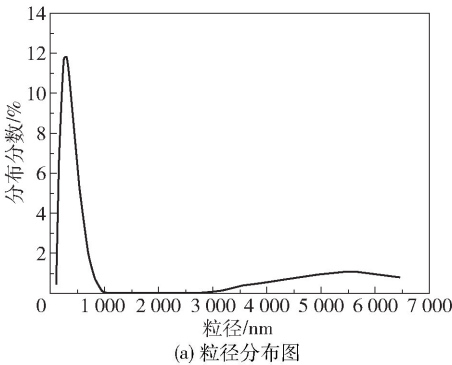


图 1 杜仲胶乳的粒径分布和 SEM 图
Fig.1 Particle size distribution and SEM image of *Eucommia ulmoides* latex

差;SDBS 用量为 0.5%时,乳化效果最好,析胶比和破乳率均为 0,粒径最小,Zeta 电位的绝对值可达 53.5 mV,表明乳液的稳定性最好。因此,本文选择 1% Brij-52、0.5% Tween-20、0.5% SDBS 的三相复配乳化剂作为乳化体系。

2.2 乳化工艺对杜仲胶乳化效果的影响

2.2.1 搅拌方式、搅拌速度和时间

在上文确定的乳化剂配方、油水体积比 1:1.5、除溶剂方式为旋转蒸发、浓缩方式为离心浓缩的条件下,分别探究了不同搅拌方式、搅拌速度和时间对杜仲胶乳化效果的影响,结果如表 5 所示。可以看出,在 2 000 r/min 的低速搅拌下杜仲胶粒子无法在

水相中均匀分散,乳化不完全,析胶严重,因为低速搅拌不能提供乳化所需的足够的剪切力。在 6 000 ~ 10 000 r/min 的高速搅拌下,随着转速的增加,乳化效果有变好的趋势,粒径逐渐减小,Zeta 电位的绝对值逐渐变大,但是在实验中发现当转速达到 10 000 r/min 时,乳液体系起泡严重,乳化效率变低。相较于 8 000 r/min 的高速搅拌,采用 2 000 r/min 的低速搅拌和 8 000 r/min 的高速搅拌相结合的方式并没有提高杜仲胶的乳化效果,但搅拌时间明显增加。因此,本文选择 8 000 r/min 的高速搅拌方式,搅拌时间为 10 min,此时乳化效果最好。

表 5 搅拌方式、搅拌速度和时间对杜仲胶乳化效果的影响

Table 5 Influence of stirring method, stirring speed and time on the emulsification effect of *Eucommia ulmoides* gum

搅拌方式	搅拌速度/ ($\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$)	搅拌时间/ min	静置稳定性	析胶比/ %	破乳率/ %	粒径/ nm	Zeta 电位/ mV
低速搅拌	2 000	10	立即分层	85	—	—	—
低速搅拌 + 高速搅拌	2 000 + 8 000	10 + 10	无明显分层现象	1	0	343	-51.4
低速搅拌 + 高速搅拌	2 000 + 8 000	30 + 10	无明显分层现象	1	0	344	-52.0
高速搅拌	6 000	10	无明显分层现象	3	3.7	555	-49.5
高速搅拌	8 000	10	无明显分层现象	0	0	334	-52.1
高速搅拌	10 000	10	无明显分层现象	0	0	333	-53.5

—表示未能完全乳化,析胶严重。

2.2.2 除溶剂和浓缩方式

杜仲胶乳的制备过程中需要除去有机溶剂环己烷。本文比较了常压蒸馏(蒸馏温度 80 ℃)和旋转蒸发(压力 -0.09 MPa,温度 40 ℃)两种除溶剂方式对杜仲胶乳化效果的影响,结果如表 6 所示。当采用旋转蒸发方式除溶剂时,得到的乳液体系较稳定,几乎不破乳,乳液粒径约为 321 nm,Zeta 电位的绝对值约为 58 mV;而采用常压蒸馏时,乳液体系的稳定性较差,破乳严重,乳液粒径较大。

乳固含量很低,无法满足运输及使用要求,因此需要对其进行浓缩以除去部分水^[11]。本文比较了常压蒸发(100 ℃)、旋转蒸发(-0.09 MPa,50 ℃)、离心浓缩(10 000 r/min,10 min)这 3 种浓缩方式对杜仲胶乳化效果的影响,结果如表 7 和图 2 所示。当采用常压蒸发浓缩时,乳液体系的稳定性几乎完全被破坏,胶乳粒径约为 1 045 nm,且粒径分布较宽,这主要是因为高温下乳液粒子运动加剧,粒子间更容易碰撞、聚集、絮凝,从而破坏了乳液体系的稳定

表 6 除溶剂方式对杜仲胶乳化效果的影响

Table 6 Influence of solvent removal method on the emulsification effect of *Eucommia ulmoides* gum

除溶剂 方式	静置稳 定性	破乳率/ %	粒径/ nm	Zeta 电位/ mV
常压蒸馏	20 h 分层	19	670	-44
旋转蒸发	无明显分层	0	321	-58

表 7 浓缩方式对杜仲胶乳化效果的影响

Table 7 Influence of concentration method on the emulsification effect of *Eucommia ulmoides* gum

浓缩 方式	静置 稳定性	固含 量/%	破乳 率/%	粒径/ nm	Zeta 电位/mV
常压蒸发	12 h 分层	11	55	1 045	-31
旋转蒸发	20 h 分层	31	11	509	-48
离心浓缩	无明显分层	54	≈0	333	-57

脱去有机溶剂后,乳液体系中仍有大量的水,胶

性;当采用旋转蒸发浓缩时,体系较为稳定,乳液粒径约为 509 nm,但是破乳严重;当采用离心浓缩时,体系的稳定性最好,Zeta 电位的绝对值为 57 mV,胶乳固含量可达 54%,胶乳粒径约为 333 nm,且粒径分布较窄。

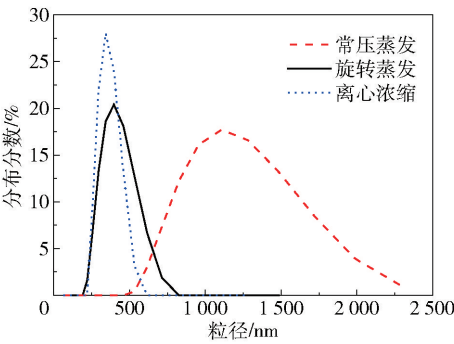


图 2 不同浓缩方式对杜仲胶乳粒径分布的影响
Fig. 2 Effect of different concentration methods on the particle size distribution of *Eucommia ulmoides* latex

综上所述,本文确定的乳化配方和制备工艺如下:乳化剂采用 1% Brij-52、0.5% Tween-20 和 0.5% SDBS 的三相复配体系,油水体积比为 1:1.5,乳化方式为高速搅拌(8 000 r/min,10 min),除溶剂方式为旋转蒸发(−0.09 MPa,40 ℃),浓缩方式为离心浓缩(10 000 r/min,10 min)。在此条件下制得的杜仲胶乳的稳定性较好,平均粒径约为 333 nm,Zeta 电位的绝对值可达 57 mV,固含量可达 54%。

2.3 杜仲胶乳的表征结果

采用上述乳化配方及工艺制备了杜仲胶乳,并采用一系列手段对其进行表征,以分析乳化过程对杜仲胶的影响。

2.3.1 XRD 分析结果

图 3 是杜仲胶及杜仲胶乳的 XRD 谱图。可以看出,杜仲胶和杜仲胶乳均有明显的结晶衍射峰,说明乳化过程并没有破坏杜仲胶的结晶性能,分子构型没有改变。杜仲胶中存在 α 和 β 两种晶型, α 晶型分别在 17.9°、21.1°、26.6°存在衍射峰, β 晶型分别在 18.8°、22.6°存在衍射峰^[12]。由图 3 可以看出,杜仲胶的 XRD 谱图中有强烈的 α 晶型和 β 晶型衍射峰。杜仲胶乳的 XRD 谱图中 β 晶型的衍射峰较为强烈, α 晶型的衍射峰较弱,这是因为:杜仲胶的加工过程以及无定形组分的掺入等因素对 α

型晶体成核和生长速率的抑制作用均大于 β 型晶体^[13];胶乳在制备过程中,高速搅拌以及乳化剂的作用等因素均抑制了 α 型晶体,因此杜仲胶乳中 β 晶型较多。

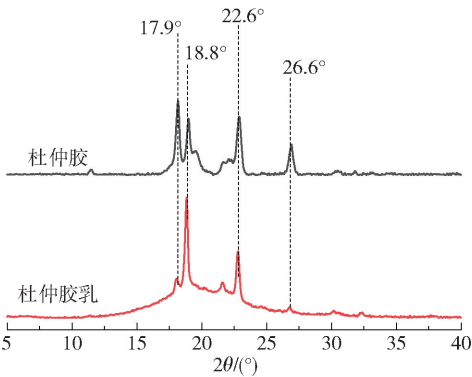


图 3 杜仲胶及杜仲胶乳的 XRD 谱图
Fig. 3 XRD patterns of *Eucommia ulmoides* gum and latex

2.3.2 DSC 分析结果

图 4 是杜仲胶及杜仲胶乳的 DSC 曲线。杜仲胶中 α 晶型的熔点为 60 ~ 70 ℃, β 晶型的熔点为 50 ~ 60 ℃^[14]。由结果可以看出,杜仲胶及胶乳均有明显的熔融峰。杜仲胶在 63 ℃和 52 ℃左右有明显的结晶熔融峰,并且 63 ℃处的熔融峰更大,说明杜仲胶的结晶中 α 晶型的比例更高;杜仲胶乳在 62 ℃和 57 ℃左右也存在两个结晶熔融峰,并且 57 ℃的熔融峰更大,说明杜仲胶乳的 β 晶型比例更高,这与上述 XRD 分析结果一致。另外还可以发现,杜仲胶乳在 −20 ℃和 30 ℃左右有小的熔融峰,这可能是乳化剂对其产生了影响。

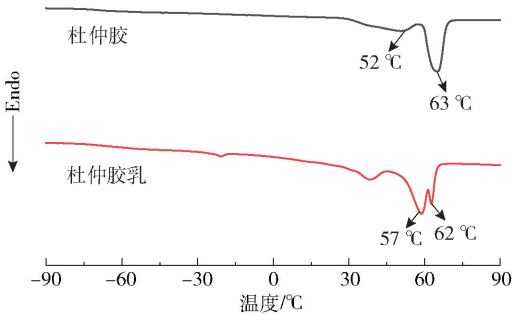


图 4 杜仲胶及杜仲胶乳的 DSC 曲线
Fig. 4 DSC curves of *Eucommia ulmoides* gum and latex

2.3.3 红外光谱分析结果

图 5 为杜仲胶及杜仲胶乳的 FT-IR 谱图。在 2 920 cm^{−1}和 2 850 cm^{−1}处的吸收峰分别归属于

—CH₂—的不对称和对称伸缩振动峰, 1 450 cm⁻¹ 和 1 379 cm⁻¹ 处的吸收峰分别归属于 —CH₂— 反对称和 —CH₃ 对称变形振动峰。与杜仲胶相比, 杜仲胶乳在 3 448 cm⁻¹ 处有吸收峰, 应为胶乳中少量水的羟基吸收峰, 在 1 125 cm⁻¹ 和 720 cm⁻¹ 处有明显的吸收峰, 应为乳化剂的吸收峰^[15]。结果表明杜仲胶乳与杜仲胶的结构基本一致, 乳化并没有破坏杜仲胶的结构。

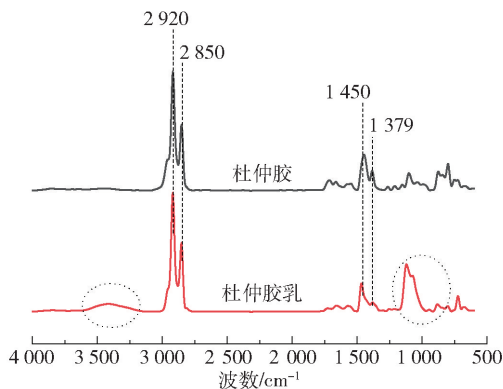


图5 杜仲胶及杜仲胶乳的 FT-IR 谱图

Fig. 5 FT-IR spectra of *Eucommia ulmoides* gum and latex

2.3.4 微观形貌及晶体形态

图6为杜仲胶乳的SEM图。可以看出, 杜仲胶乳的粒径 d 约为 330 nm, 且粒子大小均一, 这与激光散射法测得的粒径一致, 说明杜仲胶的乳化效果良好。图7为杜仲胶及杜仲胶乳的偏光显微镜图。由图7(a)可以看出, 溶解的杜仲胶可以生成完整的球晶, 具有明显的“黑十字消光”现象(红圈所示), 其直径在 50 ~ 100 μm 之间; 由图7(b)可以看出, 杜仲胶乳中存在大量均匀分散的微晶, 这与 XRD、DSC 的分析结果一致, 乳化并没有破坏杜仲胶的结构与结晶性能, 同时并没有观察到明显的“黑十字消光”现象。结晶主要以微晶的形式均匀分散在杜仲胶乳

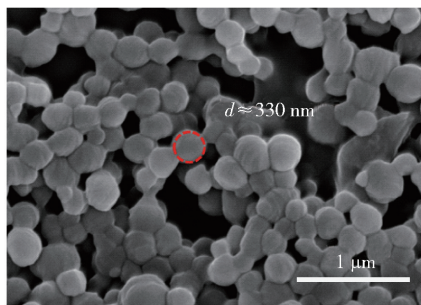
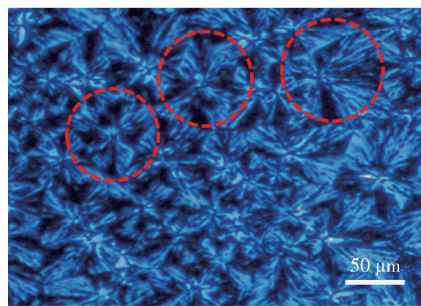


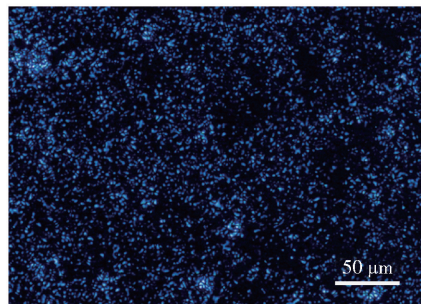
图6 杜仲胶乳的 SEM 图

Fig. 6 SEM image of *Eucommia ulmoides* latex

中, 主要原因在于: 由于乳化剂的阻隔, 胶乳中杜仲胶分子分散在大量的胶乳粒子中, 因此结晶过程主要在胶乳粒子中进行; 在杜仲胶结晶成核生长的过程中, 胶乳粒子中少量的杜仲胶分子排入晶格后无法满足结晶的继续生长, 不能形成大尺寸的球晶, 只能以微晶的形式存在。



(a) 杜仲胶



(b) 杜仲胶乳

图7 杜仲胶及杜仲胶乳的偏光显微镜图

Fig. 7 Polarized microscope images of *Eucommia ulmoides* gum and latex

3 结论

(1) 采用溶液乳化法制备了杜仲胶乳, 考察了乳化配方及工艺对乳化效果的影响, 确定了如下制备条件: 乳化剂采用 1% Brij-52、0.5% Tween-20、0.5% SDBS 的三相复配体系, 油水体积比为 1:1.5, 乳化方式为高速搅拌(8 000 r/min, 10 min), 除溶剂方式为旋转蒸发(压力 -0.09 MPa, 温度 40 ℃), 浓缩方式为离心浓缩(10 000 r/min, 10 min)。在优化条件下制备的杜仲胶乳的稳定性良好, 固含量可达 54%, 粒径约为 330 nm, Zeta 电位的绝对值可达 57 mV。

(2) 采用多种手段对在优化条件下制备的杜仲胶乳进行了表征, 结果表明: 乳化没有破坏杜仲胶的结晶性能, 杜仲胶乳中仍存在大量的微结晶, 杜仲胶乳的晶型中以 β 晶型为主。

参考文献:

- [1] 杜红岩, 谢碧霞, 邵松梅. 杜仲胶的研究进展与发展前景[J]. 中南林学院学报, 2003, 23(4): 95-99.
DU H Y, XIE B X, SHAO S M. Prospects and research progress of gutta-percha [J]. Journal of Central South Forestry University, 2003, 23(4): 95-99. (in Chinese)
- [2] 严瑞芳. 杜仲胶研究新进展[J]. 化学通报, 1991(1): 1-6.
YAN R F. New progress in research on *Eucommia ulmoides* gum[J]. Chemistry, 1991(1): 1-6. (in Chinese)
- [3] ZHANG J C, XUE Z H. A comparative study on the properties of *Eucommia ulmoides* gum and synthetic *trans*-1,4-polyisoprene [J]. Polymer Testing, 2011, 30: 753-759.
- [4] 张继川, 薛兆弘, 严瑞芳, 等. 天然高分子材料——杜仲胶的研究进展[J]. 高分子学报, 2011(10): 1105-1117.
ZHANG J C, XUE Z H, YAN R F, et al. Natural polymer material—recent studies on *Eucommia ulmoides* gum [J]. Acta Polymerica Sinica, 2011(10): 1105-1117. (in Chinese)
- [5] 董宇航, 赵喜源, 曹仁伟, 等. 天然杜仲胶的提取技术和应用研究现状[J]. 弹性体, 2020, 30(1): 68-74.
DONG Y H, ZHAO X Y, CAO R W, et al. Research status of extraction technology and application of *Eucommia ulmoides* gum [J]. China Elastomerics, 2020, 30(1): 68-74. (in Chinese)
- [6] 裴素明, 陶俊, 池水媛, 等. 聚异戊二烯胶乳及其应用现状[J]. 合成橡胶工业, 2014, 37(2): 150-153.
PEI S M, TAO J, CHI S Y, et al. Polyisoprene latex and its application status[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2014, 37(2): 150-153. (in Chinese)
- [7] 刘芸. 稀土系聚异戊二烯胶乳的制备、表征及应用[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2017.
LIU Y. The preparation, characterization and application of latex of polyisoprene catalyzed by rare earth [D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2017. (in Chinese)
- [8] 辛欣. 新型反式聚异戊二烯胶乳的制备及表征[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2018.
- XIN X. Preparation and characterization of new *trans*-polyisoprene latex [D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2018. (in Chinese)
- [9] 中华人民共和国工业和信息化部. 合成橡胶胶乳总固体含量的测定: SH/T 1154—2011[S]. 北京: 中国石化出版社, 2012.
Ministry of Industry and Information Technology of the People's Republic of China. Synthetic rubber latex—Determination of total solids content: SH/T 1154—2011 [S]. Beijing: China Petrochemical Press, 2012. (in Chinese)
- [10] 王宇. 乳化剂的作用机理及其应用[J]. 山东化工, 2012, 41(3): 111-113.
WANG Y. Function mechanism and application study of emulsifier [J]. Shandong Chemical Industry, 2012, 41(3): 111-113. (in Chinese)
- [11] 张志娥, 张会丰, 雷根珠, 等. 离心浓缩天然胶乳的生产过程中组分与结构的变化[J]. 高分子通报, 2018(7): 74-81.
ZHANG Z E, ZHANG H F, LEI G Z, et al. Changes of components and structure of natural rubber latex in the preparation process of centrifugal concentrated latex production [J]. Chinese Polymer Bulletin, 2018(7): 74-81. (in Chinese)
- [12] NIE H R, REN H C, HAN X, et al. Polymorphism analysis of *trans*-1,4-polyisoprene during melt-recrystallization [J]. Polymer Testing, 2019, 80: 106120.
- [13] YAO K C, NIE H R, LIANG Y R, et al. Polymorphic crystallization behaviors in *cis*-1,4-polyisoprene/*trans*-1,4-polyisoprene blends [J]. Polymer, 2015, 80: 259-264.
- [14] RATRI P J, TASHIRO K, IGUCHI M. Experimentally- and theoretically-evaluated ultimate 3-dimensional elastic constants of *trans*-1,4-polyisoprene α and β crystalline forms on the basis of the newly-refined crystal structure information [J]. Polymer, 2012, 53: 3548-3558.
- [15] LIU G S, ZHANG X, ZHANG T X, et al. Determination of the content of *Eucommia ulmoides* gum by Variable Temperature Fourier Transform Infrared Spectrum [J]. Polymer Testing, 2017, 63: 582-586.

Preparation and characterization of natural *Eucommia ulmoides* latex

SUN Quan¹ SU Lin² LIU GuiJie¹ DENG LinHui¹ XIANG WanKun¹ ZHAO XiuYing^{1*}

(1. Key Laboratory of Beijing City on Preparation and Processing of Novel Polymer Materials, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2. System Engineering Research Institute of China State Shipbuilding Corporation, Beijing 100094, China)

Abstract: *Eucommia ulmoides* latex was prepared by a solution emulsification method. The influence of the emulsification formulation and processing on the emulsification effect was investigated. The following optimum preparation conditions were identified; a cyclohexane solution of *Eucommia ulmoides* gum (with a mass fraction of *Eucommia ulmoides* gum of 6%) was used as the oil phase, with a three-phase compound emulsifier system of 1% Brij-52, 0.5% Tween-20 and 0.5% sodium dodecyl benzene sulfonate, a volume ratio of oil to water of 1:1.5, using high-speed stirring (8 000 r/min, 10 min) as the emulsification method, with solvent removal by rotary evaporation (−0.09 MPa, 40 °C), and concentration by centrifugation (10 000 r/min, 10 min). The solid content of the *Eucommia ulmoides* latex prepared under these optimized conditions reached 54%, the particle size was about 330 nm, and the absolute value of the Zeta potential reached 57 mV. The *Eucommia ulmoides* latex was characterized by X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM) and polarized light microscopy (POM). The results showed that emulsification did not destroy the crystalline properties of *Eucommia ulmoides* gum, there were still a large number of microcrystals in the *Eucommia ulmoides* latex, and that the crystal form of the *Eucommia ulmoides* latex was dominated by β crystals.

Key words: *Eucommia ulmoides* gum; solution emulsification; emulsifier; emulsification process; crystallization

(责任编辑:于少云)