

工业骨胶脱色工艺条件的研究

刘静, 苏秀霞*

(陕西科技大学化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

摘要: 氧化法与物理吸附法相结合, 以骨胶为原料, 过硫酸钠和酸化凹凸棒土为脱色剂, 得到浅色的骨胶胶黏剂。研究了 m (水): m (干骨胶) 为 1.3:1 时, 过硫酸钠质量、酸化凹凸棒土质量、反应温度和反应时间对骨胶色泽的影响, 并在单因素实验的基础上, 通过正交试验得出骨胶脱色的最佳工艺条件为: 过硫酸钠质量分数为 9.3%, 酸化凹凸棒土质量分数为 8.0%, 反应温度为 50℃, 反应时间为 60 min, 经最佳工艺制备的骨胶胶黏剂脱色率为 71.13%, 稳定性良好, 同时骨胶的性能未发生改变。

关键词: 骨胶; 过硫酸钠; 酸化凹凸棒土; 脱色率

中图分类号: TQ431.5

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)10-0110-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.10.026

Study on decolorization conditions of industrial bone glue

LIU Jing, SU Xiu-xia*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Using bone glue as raw material, sodium persulfate and acidified attapulgite as decolorizers, light color bone glue adhesives are obtained by the combination of oxidation method and physical adsorption method. When the ratio of m (water) to m (dry bone glue) is 1.3:1, the effects of sodium persulfate content, acidified attapulgite content, reaction temperature and reaction time on the color of bone glue are studied. On the basis of single factor experiment, the optimum technological conditions are got via orthogonal test as follows: the mass fraction of sodium persulfate is 9.3%, the mass fraction of acidified attapulgite soil is 8.0%, the reaction temperature is 50℃, and the reaction time is 60 min. The bone glue adhesives prepared under the optimal conditions have a decolorization rate of 71.13% and exhibits good stability, while the performance of bone glue remains unchanged.

Key words: bone glue; sodium persulfate; acidified attapulgite; decolorization rate

骨胶是人们利用动物的骨骼和不能食用的结缔组织等熬制而成的一种天然性质的胶黏剂, 具有无毒、绿色环保、原料易得、价格低廉、粘结强度高等优点, 广泛应用于造纸、印刷、包装、木材、纱布等行业^[1-2]。但因骨胶是蛋白质类衍生物, 蛋白质在无氧条件下分解产生的酚类物质会被氧化生成醌类物质, 醌类物质大多呈现一定的颜色。同时动物体内的血红素以氧和肌红蛋白形式存在而成鲜红色。动物死亡后, 在有氧或氧化剂存在条件下会被氧化成高铁肌红蛋白而呈棕褐色。同时骨胶的生产加工过程中也会引入杂质, 从而使骨胶具有较深的颜色, 影响骨胶的感官特性和商品的价值, 限制了其在浅色木材及纸张行业的应用。

骨胶脱色主要是利用双氧水的强氧化性进行氧化脱色^[3-4], 双氧水是一种绿色氧化剂, 分解产生的水和氧气对环境无污染, 但也存在双氧水在脱色过程中的利用率较低, 脱色率不高。同时活性炭、羟基磷灰石等被用于明胶的脱色^[5-6], 具有强的吸附性能, 可以用于脱色。但骨胶的黏度较高, 用活性炭脱色时过滤会比较困难, 羟基磷灰石的价格较贵。

笔者将氧化法与物理吸附法相结合, 以过硫酸

钠和酸化凹凸棒土为脱色剂, 利用过硫酸钠在加热条件下分解产生硫酸根自由基, 硫酸根自由基可以与双键发生加成反应, 使共轭双键数量减少^[7-8], 同时酸化凹凸棒土具有较大的比表面积和孔隙率, 可以很好地吸附色素分子, 从而达到脱色的效果。脱色后的骨胶胶黏剂脱色持久不易返色且不影响骨胶的性能, 脱色步骤简单, 脱色率高。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

骨胶, 工业级, 河北沧州学洋明胶有限公司生产; 过硫酸钠, 分析纯, 北京化工厂生产; 凹凸棒土, 无锡市欧微轻工科技有限公司生产; 柠檬酸, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司生产; 氢氧化钠, 天津市恒兴化学试剂制造有限公司生产; 36% 盐酸, 分析纯, 天津化学试剂二厂生产。

EDM-10 型万能材料试验机, 陕西科技大学加工厂生产; NDJ-4 型旋转黏度计, 上海恒平科学仪器有限公司生产; BC-86 型可控温冰箱, 合肥美菱股份有限公司生产; CM-5 分光测色计, 柯尼卡美能达有限公司生产; Agilent Cary 60 UV-Vis 紫外光谱

收稿日期: 2017-04-17

作者简介: 刘静 (1991-), 女, 硕士研究生, 研究方向为高分子材料改性, 1550179390@qq.com; 苏秀霞 (1964-), 女, 硕士, 教授, 主要从事高分子材料改性等方面的研究, 通讯联系人, suxiuxia@sust.edu.cn。

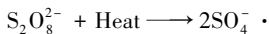
仪,美国安捷伦公司生产。

1.2 酸化凹凸棒土的制备

称取 1.0 g 的凹凸棒土,置于 100 mL 烧杯中,加入 50 mL 4% 盐酸,盖上表面皿,在电热板上加热煮沸 1 h。在加热过程中,向烧杯中加热水以保持原体积,1 h 后取下冷却至室温,用慢性定性滤纸过滤,用水洗涤至滤液 pH=5。将滤纸同活化后试样放在烘箱中 110℃ 干燥 2 h,研磨,得到酸化凹凸棒土。

1.3 脱色反应的机理

骨胶中含有多个共轭的 C=C 双键,是主要的发色基团,导致骨胶的颜色较深。过硫酸钠在受热情况下分解产生硫酸根自由基,硫酸根自由基可以主动进攻 C=C 双键,使其断裂,断键后有机物与硫酸根离子产生加成反应,改变了发色基团的化学结构,使 C=C 双键数量减少。



酸化使凹凸棒土孔道内的杂质被除去,疏通了孔道,同时由半径较小的氢离子可以置换出凹凸棒石层间部分金属离子,增大了孔容积^[9-11],提高了比表面积,从而使凹凸棒土的 BET SSA 大于 (120±20) m²/g,对孔径和其自身大小相似的物质具有很好的吸附性能。

1.4 脱色骨胶胶黏剂的制备方法

将适量的蒸馏水和 15.00 g 骨胶颗粒加入到 250 mL 的三口烧瓶中,恒温中速搅拌得 $m(\text{水}):m(\text{干骨胶})$ 为 1.3:1 的胶液,随后加入一定量的过硫酸钠、酸化凹凸棒土和 0.80 g 柠檬酸,继续恒温搅拌一段时间后,用氢氧化钠调至胶液 pH=7,得到浅色的骨胶胶黏剂。

1.5 正交实验

在单因素试验的基础上,以骨胶的白度为考察指标,实验过程中过硫酸钠和酸化凹凸棒土用量均已换算成具体的用量,设计 $L_9(3^4)$ 正交试验表进行正交试验,优化工业骨胶脱色的工艺参数。

1.6 测试与表征

(1) 白度的测定:利用 CM-5 分光测色计测定脱色前后骨胶的白度,用 L 值反映白度, L 值越高表示白度越高。

(2) 紫外分析:将脱色前和最优工艺下的脱色骨胶稀释后,在 200~800 nm 范围内进行扫描。

(3) 黏度:选用 NDJ-4 型旋转黏度计 (25±0.5)℃ 进行测定。

(4) 凝固点:将脱色前后的骨胶装于磨口瓶中,放入冰箱测定其凝固点。

(5) 拉伸强度:按照 ISO/DIS 6237—1980 标准,采用万能材料试验机进行测定(拉伸速率为 1.5~5 mm/min,涂布面积为 250 mm×125 mm,涂布质量为 0.5 g)。

(6) 稳定性:将最优工艺条件下的 3 组脱色骨胶放置不同的时间,在同一环境下测定 L 值。

1.7 脱色率

在同一条件下,取 20 mL 脱色前后的骨胶胶液,放在同一规格的培养皿中,测定 L 值,计算脱色率:

$$W = [(L_1 - L_0)/L_1] \times 100\%$$

式中: W 为脱色率; L_0 为脱色前骨胶的 L 值; L_1 为脱色后骨胶的 L 值。

2 结果与讨论

2.1 过硫酸钠用量对骨胶色泽的影响

在其他实验条件不变, $m(\text{酸化凹凸棒土})=1.2 \text{ g}$, $T=60^\circ\text{C}$, $t=100 \text{ min}$ 的条件下,过硫酸钠质量对骨胶色泽的影响如图 1 所示。

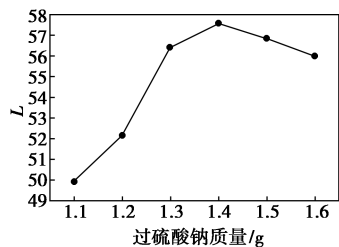


图 1 过硫酸钠质量对骨胶色泽的影响

由图 1 可以看出,随着过硫酸钠质量的增加, L 值先增大后减小。 $m(\text{过硫酸钠}) \leq 1.4 \text{ g}$ 时,过硫酸钠质量的增加可以分解产生更多的硫酸根自由基,从而使共轭双键数量减少, L 值逐渐增大。 $m(\text{过硫酸钠}) > 1.4 \text{ g}$ 时,因为骨胶的主要成分是蛋白质,蛋白质在分解过程中会产生酚类物质,过硫酸钠的强氧化性会把酚类物质氧化生成醌类,从而使骨胶的颜色加深。选择 $m(\text{过硫酸钠})=1.4 \text{ g}$ 为最佳用量,此时骨胶具有较好的白度。

2.2 酸化凹凸棒土质量对骨胶色泽的影响

在其他实验条件不变, $m(\text{过硫酸钠})=1.4 \text{ g}$, $T=60^\circ\text{C}$, $t=100 \text{ min}$ 的条件下,酸化凹凸棒土质量对骨胶色泽的影响如图 2 所示。

由图 2 可以看出,随着酸化凹凸棒土质量的增加, L 值先增大后减小。酸化凹凸棒土具有较大的比表面积和孔隙率,具有较强的吸附性能, $m(\text{酸化})$

凹凸棒土) ≤ 1.2 g, 可以很好地吸附有色物质, 同时使骨胶保持良好的透明度; $m(\text{酸化凹凸棒土}) > 1.2 \text{ g}$ 时, 虽然也能吸附有色物质, 但使骨胶的透明度有所降低。因此, 选择 $m(\text{酸化凹凸棒土}) = 1.2 \text{ g}$ 为最佳用量, 此时骨胶具有较好的 L 值和透明度。

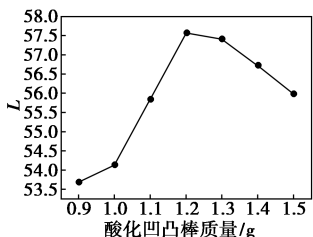


图 2 酸化凹凸棒土质量对骨胶色泽的影响

2.3 脱色温度对骨胶色泽的影响

在其他实验条件不变, $m(\text{过硫酸钠}) = 1.4 \text{ g}$, $m(\text{酸化凹凸棒土}) = 1.2 \text{ g}$, $t = 100 \text{ min}$ 的条件下, 脱色温度对骨胶色泽的影响如图 3 所示

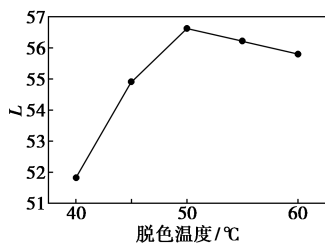


图 3 脱色温度对骨胶色泽的影响

由图 3 可以看出, 随着温度的升高, L 值呈先上升后逐渐下降的趋势。骨胶为蛋白质类衍生物, 温度高于 60°C 会使蛋白质变质, 因此, 温度范围为 $40\sim 60^\circ\text{C}$ 。温度升高可以增大活化分子的质量分数, 使分子之间的有效碰撞增大, 化学反应速率加快。在一定的温度范围内, 温度的升高可以使过硫酸钠分解产生更多的硫酸根自由基, 减少双键的数量, 同时有利于吸附反应向正反应方向进行。选择 $T = 50^\circ\text{C}$ 时较为适合, 此时骨胶具有较好的白度。

2.4 脱色时间对骨胶色泽的影响

在其他实验条件不变, $m(\text{过硫酸钠}) = 1.4 \text{ g}$, $m(\text{酸化凹凸棒土}) = 1.2 \text{ g}$, $T = 60^\circ\text{C}$ 的条件下, 脱色时间对骨胶色泽的影响如图 4 所示。

由图 4 可以看出, 随着反应时间的增加, 骨胶的 L 值先增大后下降。当反应时间 $< 60 \text{ min}$ 时, 过硫酸钠与含共轭双键物质反应不充分, 同时有色物质也未完全被酸化凹凸棒土所吸附; 当反应时间 $\geq 60 \text{ min}$ 时, 物理吸附作用是一个可逆过程, 解吸会使 L 值有所下降。因此, 选择脱色时间为 60 min 时

较为适合, 此时骨胶具有良好色泽。

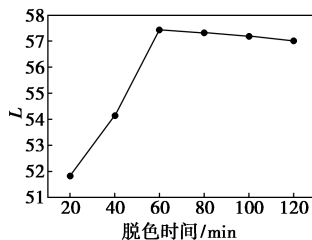


图 4 脱色时间对骨胶色泽的影响

2.5 正交试验优化骨胶脱色工艺条件

经单因素实验分析后, 选定影响因素为过硫酸钠质量 (A)、酸化凹凸棒土质量 (B)、脱色温度 (C)、脱色时间 (D), 且每个影响因素为 3 水平, 如表 1 所示。

表 1 因素水平表

因素	A/g	B/g	$C/^\circ\text{C}$	D/min
1	1.3	1.1	45	40
2	1.4	1.2	50	60
3	1.5	1.3	55	80

采用 $L_9(3^4)$ 正交试验对骨胶脱色工艺进行优化, 以 L 值为考察指标, 考察各个因素对骨胶脱色试验结果的影响程度, 并对其进行排序和直观分析, 结果如表 2 所示。

表 2 正交试验结果与分析

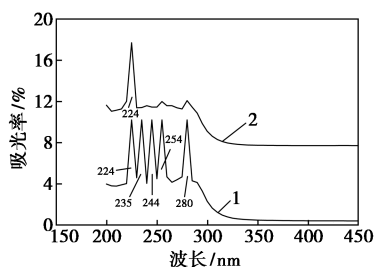
试验号	因素				
	A/g	B/g	$C/^\circ\text{C}$	D/min	
1	1.3	1.1	45	40	
2	1.3	1.2	50	60	
3	1.3	1.3	55	80	
4	1.4	1.1	50	80	
5	1.4	1.2	55	40	
6	1.4	1.3	45	60	
7	1.5	1.1	55	60	
8	1.5	1.2	45	80	
9	1.5	1.3	50	40	
L	K_1	50.813	50.683	52.403	51.210
	K_2	54.043	53.150	52.460	52.767
	K_3	51.733	52.757	51.727	52.613
	R	3.230	2.467	0.733	1.557

从表 2 中可以看出, 对骨胶 L 值影响的优水平为 $A > B > D > C$, 因为脱色剂的质量对脱色效果起着很重要的作用, 过硫酸钠和酸化凹凸棒土为脱色剂, 其中过硫酸钠分解产生的硫酸根自由基可以与双键发

生加成反应,使双键断裂,双键数量的减少可以使骨胶获得良好的色泽。同时酸化凹凸棒土具有较大的比表面积和孔隙率,可以很好地吸附有色物质。反应时间的增加使反应可以进行的更加彻底,使脱色达到更好的效果。温度的升高有利于增加化学粒子的活化能,使分子间碰撞加快,从而使反应加快,但因为酸化凹凸棒土的吸附是物理作用,在一定条件下也会向逆方向进行,不利于脱色反应的进行。因此,优选方案为 $A_2B_2C_2D_2$ 。即最佳工艺条件为:过硫酸钠质量为 1.4 g,酸化凹凸棒土质量为 1.2 g,反应温度为 50℃,反应时间为 60 min。

2.6 骨胶脱色前后的紫外表征与分析

脱色前后骨胶的紫外谱图如图 5 所示。



1—脱色前;2—脱色后

图 5 脱色前后骨胶的紫外谱图

由图 5 可以看出,脱色前的骨胶在 224、235、244、254 nm 和 280 nm 处有强的吸收峰,紫外光谱在 224、235、244 nm 处的吸收为 K 带,即苯环上直接连有生色团,是由双键与苯环共轭而引起的,在 254 nm 处的强吸收峰为苯的特征吸收,同时在 280 nm 的吸收是由芳环 $\pi-\pi^*$ 引起的^[12],共轭双键数量的增多和发色团的存在使骨胶呈现较深的颜色。脱色后的骨胶在波长 224 nm 处有强的吸收峰,其他波长处的吸收峰均有很大程度的减弱,这是因为过硫酸钠分解产生的硫酸根自由基具有强的氧化性,可以与双键进行加成反应,使双键发生断裂,发色团受到一定程度的破坏,从而使脱色后的骨胶具有良好的色泽。

2.7 脱色骨胶的稳定性

将最优工艺条件下的 3 组脱色骨胶分别在同样的环境中放置 1、10、20、40、70、120 d 后测定 L 值,并与脱色前骨胶的 L 值进行对比,结果分别如图 6 所示。

由图 6 可以看出,脱色骨胶的 L 值随时间增加而呈下降趋势,但下降幅度不大。未脱色骨胶的 L 值为 16.58,脱色后的 L 值为 57.42,脱色率为 71.13%。脱色后 120 d 的 L 值为 57.20,虽然 L 值

有所减少,但脱色率只降低了 0.11%,说明脱色后骨胶的稳定性良好^[13]。

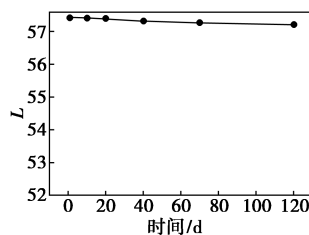


图 6 脱色骨胶的稳定性

通过骨胶脱色前后的颜色对比发现,脱色前骨胶的颜色呈深褐色,脱色后呈淡黄色,脱色前后颜色变化明显,脱色使骨胶获得了良好的色泽。且随着时间的增加,并无明显的返色。

2.8 骨胶性能研究

在最佳工艺条件下测定 3 组脱色骨胶的黏度、拉伸强度和凝固点并取平均值,结果如表 3 所示。

表 3 骨胶的性能

	黏度/(Pa·s)	拉伸强度/mPa	凝固点/℃
脱色前	4.00	1.07	4.2
脱色后	3.91	1.32	4.0

由表 3 可以看出,骨胶拉伸强度有所增加,这是脱色剂分子中的反应性基团能与被粘物之间形成化学键,提高了胶膜韧性。而黏度和凝固点无明显的变化,说明脱色过程并未改变骨胶分子内部结构,未引起骨胶变性

3 结论

(1)以白度为考察标准,通过单因素试验法和正交实验法得到脱色骨胶胶黏剂的最佳工艺为:过硫酸钠质量分数为 9.3%,酸化凹凸棒土质量分数为 8.0%,反应温度为 50℃,反应时间为 60 min,脱色率达 71.13%。

(2)脱色前后的紫外光谱中发色基团的数量明显减少,从而使骨胶具有良好的色泽。

(3)在相同的环境下放置不同时间的骨胶色泽稳定,不易返色,具有良好的稳定性。

(4)脱色后骨胶的各项性能无明显改变,脱色并未引起骨胶变性。

参考文献

- [1] 卜海艳,苏秀霞,郭明媛.配位改性液体耐水骨胶胶粘剂的研究[J].现代化工,2015,35(11):111-113.

1 材料与方方法

1.1 材料与试剂

番木瓜乳粉购自江苏锐阳生物科技有限公司;其他试剂购自国药集团上海试剂公司,均分析纯。

1.2 木瓜蛋白酶的三相法分离

准确称取 1.00 g 番木瓜乳粉,量取 50 mL 50 mmol/L pH 6.0 $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-KH}_2\text{PO}_4$ 缓冲液充分溶解,配置成 20 g/L 的酶液,4℃ 10 000 r/min 离心 10 min,上清液即为所需木瓜蛋白酶粗酶液,置于 4℃ 冰箱保存。取一定粗酶液加入适量硫酸铵,用快速混匀器高速震荡溶解 2 min;加入一定体积的有机溶剂,摇匀,室温静置 1 h,形成三相体系,再以 4 000 r/min 离心 10 min,使中间相形成相对致密的薄层状蛋白;移除上层有机相与下层水相,取中间相蛋白沉淀于干燥皿中干燥 2 d,即可得到纯化后的木瓜蛋白酶粉末。

1.3 酶活及蛋白质的测定

以干酪素为底物测定木瓜蛋白酶酶活^[15]。酶活定义:在一定条件下,每分钟内蛋白酶水解底物产生 1 μg 酪氨酸所需的酶量为一个酶活力单位(U);以牛血清白蛋白(BSA)为标准蛋白,采用 Bradford 法测定蛋白质浓度^[16]。

2 结果与讨论

2.1 三相分离条件的优化

2.1.1 有机溶剂的种类对三相分离的影响

有机溶剂作为共溶剂在三相分离中不仅影响体系的极性和介电常数,对三相的形成和纯化效果也有重要的影响^[7],因此,有机溶剂的选择对三相分离的纯化过程至关重要。选取硫酸铵作为无机盐加入到粗酶液中,使 $\omega(\text{硫酸铵}) = 40\%$,加入相同体积的有机溶剂混匀,30℃,静置 60 min,离心。取正丁

醇、叔丁醇、异丙醇、正丙醇、1,4-二氧六环,考察有机溶剂对三相分离的影响,结果如图 1 所示。

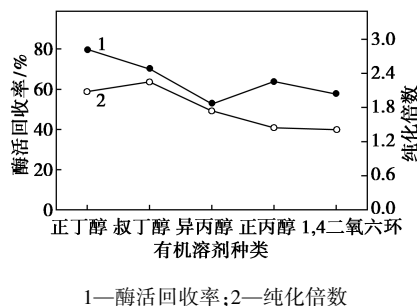


图 1 有机溶剂的种类对三相分离效果的影响

由图 1 可以看出,用叔丁醇作有机溶剂时的纯化倍数最高,为 2.25 倍。一方面,相对其他具有 3、4 个碳原子的有机溶剂,由于叔丁醇具有叔丁基,结构呈分枝状,空间位阻较大,不易破坏酶的内部空间结构^[17],因而其酶活性未被破坏,保留较高酶活;另一方面,叔丁醇使整个体系的介电常数降低,增强了蛋白上带电基团间的静电作用力,使酶蛋白发生聚集沉淀。因此,选择叔丁醇作三相分离木瓜蛋白酶的有机相。

2.1.2 成相时间对三相分离的影响

取硫酸铵为无机盐加入到粗提取液中,与叔丁醇等体积混匀,30℃,研究三相成相时间对三相分离的影响,结果如图 2 所示。

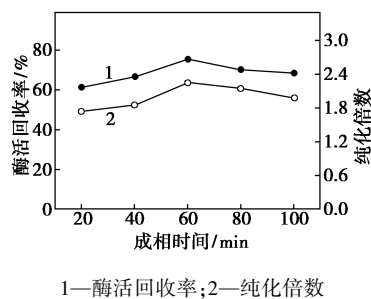


图 2 成相时间对三相分离效果的影响

(上接第 113 页)

[2] 郭明媛. 新型改性骨胶的合成与性能研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2015.

[3] 李蕊岑. 苹果渣制备膳食纤维脱色工艺的研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2014.

[4] 张向前, 邱自力. 工业骨胶脱色改善色泽工艺条件的实验研究[J]. 安徽农业科学, 2008, 36(6): 2203-2204, 2208.

[5] 瞿应良, 王孝英, 刘汉灵. 明胶酶解液脱色工艺研究[J]. 粮油食品科技, 2007, 15(4): 33-35.

[6] 张建平, 赵井泉, 刘宜亚. 明胶脱色以提高透明度的方法[J]. 明胶科学与技术, 1997, 17(2): 74-75.

[7] 赵进英, 张耀斌, 全燮, 等. 加热和亚铁离子活化过硫酸钠氧化

降解 4-CP 的研究[J]. 环境科学, 2010, 31(5): 1233-1238.

[8] 赵进英. 零价铁/过硫酸钠体系产生硫酸根自由基氧化降解靛酚的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2010.

[9] 王璨, 张海荣, 郭海军, 等. 酸活化对凹凸棒土脱色性能的影响研究[J]. 广州化工, 2014, 42(12): 4-5.

[10] 孔泳, 王志良, 倪珺华, 等. 凹凸棒土应用于重金属离子吸附剂的研究[J]. 分析测试学报, 2010, 29(12): 1224-1227.

[11] 谢晶晶. 热处理凹凸棒石结构、物性演化及其对磷的吸附作用[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2013.

[12] 李志洲. 超声波条件下胰蛋白酶提取鳕鱼皮中胶原蛋白的工艺研究[J]. 精细化工, 2010, 27(6): 553-557.

[13] 张佳宁, 孙贺, 胡立志, 等. 大豆油凹凸棒脱色及其返色的研究[J]. 食品科学, 2013, 34(10): 1-5. ■