

虫胶漂白的一种新方法

陈瑞瑞,唐 辉*,黄喜坚,方瑞萍

(昆明理工大学 化学工程学院,云南 昆明 650500)

摘要:采用漂白剂对虫胶片进行漂白反应制得漂白虫胶。提出了一种工艺简单、效率高和稳定性好的溶剂漂白新方法,克服了传统虫胶漂白生产工艺一酸碱法存在的缺陷,建立了分光光度法定量表征虫胶漂白度的方法,并采用 FT-IR 对产物的组成及结构进行表征。通过正交实验及单因素实验确定了漂白反应最佳条件:反应时间为 2 h,漂白剂 T 用量为 0.028 6 mol,温度为 65℃,硫酸质量分数为 5% 时,漂白倍数 B_1 达到 62.22,超过了苏化漂白胶(29.67)。

关键词:虫胶;漂白;漂白虫胶

中图分类号:TQ028.1+4

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)02-0102-04

A novel bleaching method for shellac

CHEN Rui-rui, TANG Hui*, HUANG Xi-jian, FANG Rui-ping

(School of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

Abstract: A solvent-based bleaching method is developed to prepare the bleached shellac by using bleaching agents. It is simple and efficient, and overcomes the drawbacks of the traditional acid-base bleaching method. A quantitative method for evaluating the degree of bleaching is established based on the ultraviolet spectrophotometer technology. FTIR is used to characterize the composition and structure of the obtained bleached shellac. The optimal experiment conditions obtained from the orthogonal experiment and single factor experiment are shown as follows: 0.028 6 mol of bleaching agent ClO_2 , 2 hours of reaction time, 65℃ of reaction temperature and 5% mass fraction of sulfuric acid. Under the optimal condition, its B_1 is 62.22, which is better than that of the present Suwell technology (29.67).

Key words: shellac; bleaching; bleached shellac

虫胶也叫紫胶,是紫胶虫寄生在某种寄主植物上吸取树液后分泌出来的一种紫红色天然缩合胶质物^[1]。虫胶具有水溶性、生物降解性和成膜性,并具有优异的附着力、硬度、高光泽以及优越的电性能^[2]。但受其颜色深的影响,漂白虫胶在医药、食品、化妆品、军事、塑料、橡胶、环境保护等领域的应用受到了一定的限制^[3]。由于漂白虫胶在人类生活中需求量的不断扩大,对其特性及应用技术的研究开发具有十分重要的意义^[4]。虫胶的漂白是用漂白剂把虫胶中所含的色素加以破坏,使虫胶浅色化^[5]。哈成勇等研究最多的漂白剂是 NaClO ,典型的工艺过程是把原料虫胶溶于 Na_2CO_3 水溶液中,滤去杂质后,用 NaClO 漂白该碱性溶液,待反应完全后,经酸化、沉淀出漂白胶,再经洗涤、干燥成为产品^[6-7]。但该漂白方法有一大缺点,即漂白胶产品中含有连接在树脂分子上的结合氯,他会催化树脂聚合,使产品贮存期一般不超过半年。笔者以工业品虫胶片为原料,乙醇为溶剂,用 T 漂白剂漂白制备出白度较好的漂白虫胶,通过正交试验研究了漂白反应最佳条件,并利用单因素实验考察了溶剂法漂白反应中反应温度、溶剂类型、混合溶剂配比等对

漂白反应及吸光度的影响,利用优化反应条件制备出白度较好的虫胶,其储存时间较长。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

虫胶片(片状),工业品,昆明苏化生物科技有限公司(已脱蜡)生产;苏化漂白虫胶,工业品,昆明苏化生物科技有限公司生产;无水乙醇,分析纯,天津市致远化学试剂有限公司生产;硫酸,分析纯,武汉市化学试剂厂生产;漂白剂 T,工业品,昆蓝色港药业有限公司生产。

KWJ-IV型控温继电器,郑州发展热工仪表有限公司生产;752 紫外可见分光光度计,上海菁华科技仪器有限公司生产;DJ-1C 增力电动搅拌器,江苏金坛市大地自动化仪器厂生产。

1.2 实验方法

(1)虫胶片溶解。称取 5 g 虫胶片于三口瓶中,按质量比为 1:3 的量,加入 19 mL 无水乙醇,放在恒温水浴中,搅拌使之溶解。

(2)漂白。待虫胶充分溶解后加入适量的漂白剂 T,恒温搅拌,观察瓶内溶液颜色变化。反应一定

收稿日期:2014-09-03

基金项目:国家自然科学基金地区基金项目(51167008)

作者简介:陈瑞瑞(1989-),女,在读硕士,研究方向为高分子材料,849138647@qq.com;唐辉(1963-),男,硕士,教授,研究方向为功能高分子,通讯联系人,thz9017@163.com。

时间后,加入质量分数为3%的沉淀剂,至pH为3~4,并记录稀硫酸用量及漂白虫胶颜色,并使漂白胶析出。

(3)漂洗。用水洗净析出的漂白虫胶中的游离酸,至杯中水溶液pH为7后滤干,记录蒸馏水用量,并称量漂白虫胶。

漂白虫胶一般含水要求在5%以下,所以必须进行干燥。漂白虫胶在干燥时容易结块,应在静止状态下干燥。将漂白虫胶分为2份,1份在烘箱中烘干,温度为34℃;另1份在室温下晾干。干燥后的漂白虫胶用于吸光度及吸收曲线测定,并计算漂白倍数以表征漂白反应效果。

1.3 正交试验优化虫胶片的漂白剂T漂白反应的条件

以反应时间、反应温度、漂白剂T用量、沉淀剂硫酸浓度为四因素分别取3水平,列 $L_9(3^4)$ 正交表,结果如表1、表2所示。

表1 虫胶片的漂白剂T漂白反应的正交试验的因素和水平

水平	A 反应时间/h	B 反应温度/℃	C 漂白剂T用量/mol	D 沉淀剂硫酸质量分数/%
水平1	1	25	0.0172	1
水平2	2	45	0.0229	3
水平3	3	65	0.0286	5

注:漂白剂T有效氯质量浓度为20.30 g/L时,漂白剂T用量分别为30、40、50 mL。

表2 虫胶片的漂白剂T漂白的正交表 $L_9(3^4)$

实验序号	A	B	C	D/%
1	1	25	0.0172	1
2	1	45	0.0229	3
3	1	65	0.0286	5
4	2	25	0.0229	5
5	2	45	0.0286	1
6	2	65	0.0172	3
7	3	25	0.0286	3
8	3	45	0.0172	5
9	3	65	0.0229	1

注:相对吸光度在波长为490 nm下测得,苏化漂白虫胶相对吸光度为5.65 mL/g,虫胶片相对吸光度为167.66 mL/g。

正交试验最终得出最佳反应条件为:反应时间为2 h,反应温度为65℃,漂白剂T用量为0.0286 mol,沉淀剂硫酸质量分数为5%。

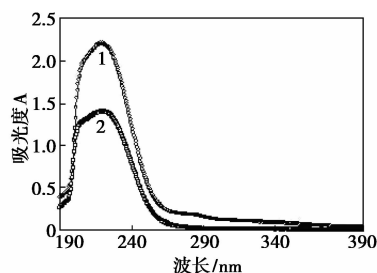
1.4 漂白虫胶性能测定与结构表征

1.4.1 紫外可见吸收光谱

利用分光光度计测定漂白虫胶乙醇溶液的吸收光谱及吸光度。吸收光谱采用HitachiU-3010型分光光度计于室温下测定。扫描速率为300 nm/min,狭缝宽度为2 nm,使用光径为1 cm的样品池^[8]。

1.4.2 漂白效果的表征

将干燥后的2种漂白样品配制成质量浓度为0.0005 g/mL的乙醇溶液并测其吸光度,如图1所示。虫胶片乙醇溶液在紫外区219.50 nm处有最大吸收峰2.203,在190~400 nm的其他波长范围内,没有吸收峰。苏化漂白虫胶乙醇溶液在紫外区219.00 nm处有最大吸收峰1.399,在190~400 nm的其他波长范围内,没有吸收峰。由图1可知,漂白胶在219.50 nm处吸收峰值显著下降,其下降程度和速度可作为漂白效果及漂白反应进度的定量依据^[9]。



1—0.0005 g/mL(苏化漂白胶);2—0.0005 g/mL(虫胶片)

图1 虫胶样品乙醇溶液的紫外吸收曲线

1.4.3 红外光谱的表征

取0.2~0.5 g样品于玛瑙研钵中研细,在研钵中加入100~200 mg事先研细至2 μm左右的KBr,把样品与KBr粉末充分研磨混匀。将混合物置于模具中,于压片机中加压3~5 min,然后移开上模,得一半透明的样品压片。将其置于测试插板上并用螺帽固定,打开仪器测试仓口盖,将测试插板插入光路支架上,进行测定及图谱解析^[10]。

2 结果与讨论

2.1 漂白虫胶的颜色及漂白参数

表3 漂白虫胶的颜色及漂白参数

样品编号	沉淀物色泽	回收率/%	相对吸光度		B_1		B_2			
			晾干	烘干	晾干	烘干	晾干	烘干		
虫胶片	棕色	—	167.66	—	1.00	—	0	—	0.03	—
苏化漂白虫胶	浅黄色	—	5.65	—	29.67	—	96.63	—	1.00	—

测定虫胶片、苏化漂白虫胶乙醇溶液(0.000 5 g/mL)在 490 nm 处的吸光度,观察沉淀物的颜色并计算漂白参数,结果如表 3 所示。

2.2 温度对虫胶片漂白效果的影响

在反应时间为 2 h,漂白剂 T 用量为 0.028 6 mol,硫酸质量分数为 5% 时,分别取温度为 25、30、35、40、45、50、55、60、65、70℃ 为单因素变量进行漂白实验,探讨其对漂白反应的影响,结果如图 2 所示。随着温度的升高, B_1 和 B_2 逐渐上升,并在 65℃ 左右达到峰值,继续升高温度, B_1 和 B_2 反而下降。说明 65℃ 左右为最佳漂白温度。在一定范围内白度随温度的升高而提高。但如果漂白剂 T 用量不足,温度过高,时间过长,则出现虫胶片返色,一般漂白温度以 60 ~ 70℃ 为宜。低于 65℃,白度提高慢,高于 70℃,虫胶片可能会发生副反应。

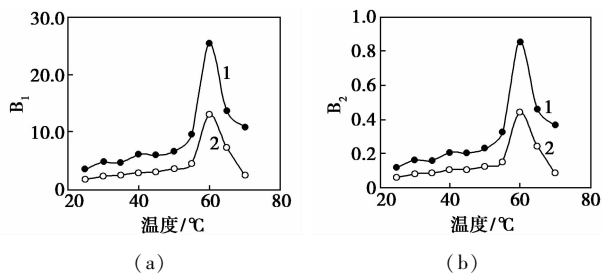


图 2 温度对漂白倍数的影响

2.3 溶剂类型对漂白效果的影响

在反应时间为 2 h,漂白剂 T 用量为 0.028 6 mol,硫酸质量分数为 5% 时,温度为 65℃,选取了乙醇、1% 的碳酸钠水溶液作为溶剂,以溶剂类型为单因素变量探讨其对漂白反应规律的影响,结果如表 4 所示。

表 4 溶剂类型对漂白的影响

溶剂类型	用量/ mL	B_1		$p/\%$		B_2	
		晾干	烘干	晾干	烘干	晾干	烘干
乙醇	19	25.0	20.8	96	95	0.84	0.70
1% 碳酸钠水溶液	50	15.0	10.5	93	90	0.51	0.35

由表 4 可以看出,同等条件下,在乙醇中漂白得到的各参数明显比在碳酸钠水溶液中漂白的效果好,原因是该体系中漂白剂 T 的活性高,在后续研究中漂白剂 T 漂白虫胶片的溶剂均选用乙醇作溶剂。

2.4 混合溶剂配比对漂白效果的影响

在反应时间为 2 h,漂白剂 T 用量为 0.028 6 mol,

硫酸质量分数为 5% 时,温度为 65℃,乙醇和水总体积为 19 mL,以溶剂配比为单因素变量进行漂白实验,探讨其对漂白反应规律的影响,结果如图 3 所示。从图 3 中可以看出,乙醇与水的体积比为 1:2 时, B_1 和 B_2 最大,随后保持乙醇和水总体积不变时,继续增加水的体积, B_1 和 B_2 出现下降趋势。原因是虫胶不溶于水,乙醇中增加水的比例会降低虫胶的溶解性,造成漂白反应中虫胶的流失,从而对 B_1 和 B_2 有影响。

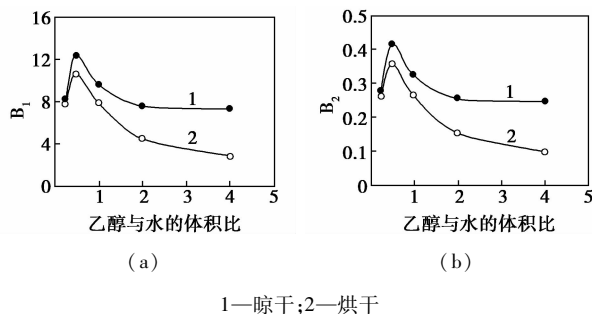


图 3 溶剂对漂白倍数的影响

此外,由图 3 可见, B_1 最大为 12.33,比苏化漂白胶的 B_1 (29.67) 要小, B_2 也小于 1,未达到苏化漂白胶的漂白效果。

2.5 漂白剂 T 对虫胶漂白效果的影响

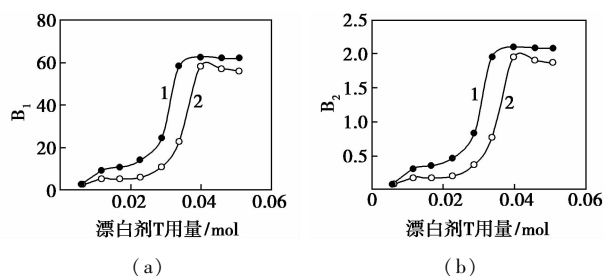
在反应时间为 2 h,溶剂乙醇为 19 mL,硫酸质量分数为 5% 时,温度为 65℃,漂白剂 T 的用量分别取 0.006、0.012、0.017、0.023、0.029、0.034、0.040、0.046、0.051 mol 为单因素变量进行漂白实验,探讨其对漂白反应规律的影响,结果如表 5 所示。由表 5 可知,随漂白剂 T 用量的增加,漂白胶沉淀物的颜色变化有个临界用量(0.034 mol)。当漂白剂 T 用量为 0.006 ~ 0.029 mol 时,沉淀物颜色为土黄色,漂白效果不是很好。当漂白剂 T 用量为 0.034 ~ 0.051 mol 时,沉淀物颜色为乳白色,漂白效果可超过正交试验所获最佳条件的漂白效果。

表 5 漂白剂 T 漂白虫胶的颜色

实验序号	1	2	3	4	5
漂白剂 T 的量/mol	0.006	0.012	0.017	0.023	0.029
颜色	土黄色	土黄色	土黄色	土黄色	土黄色
实验序号	6*	7	8	9	
漂白剂 T 的量/mol	0.034	0.040	0.046	0.051	
颜色	乳白色	乳白色	乳白色	乳白色	

漂白剂 T 用量对漂白效果的影响如图 4 所示。从图 4 可以看出,漂白剂 T 用量对漂白倍数的影响很大, B_1 和 B_2 随着漂白剂 T 用量的升高而逐渐升

高,当漂白剂 T 用量达到 0.04 mol 时,白度最高, B_1 达到 62.22, B_2 为 2.1,已超过正交实验得出的最佳倍数,且超过苏化漂白胶的漂白工艺。之后继续增加漂白剂 T 用量,晾干漂白虫胶白度随漂白剂 T 用量保持不变,而烘干漂白虫胶白度则略微下降。原因是漂白剂 T 用量增大时,反应体系中存在足够多的漂白剂 T,可以使漂白剂 T 与虫胶片的有效碰撞得到提高,加快脱色程度;但漂白剂 T 用量的增加也使整个反应体系体积增加,当漂白剂 T 用量达到一定时,反应体系中的活性漂白剂 T 用量也会达到一个最高点。此外,在烘干时可与漂白胶发生作用,重新生成有色物质。



1—晾干;2—烘干

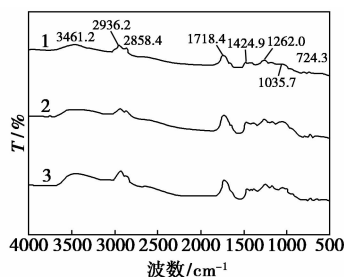
图4 漂白剂 T 用量对漂白效果的影响

2.6 烘干、晾干对漂白胶的影响

从图2~图4中均可看出,晾干漂白虫胶的漂白倍数均优于烘干漂白虫胶,说明在同样条件下,晾干漂白虫胶白度好于烘干的漂白虫胶。在干燥过程中,干燥温度过低达不到干燥目的,过高会引起漂白虫胶软化,还会使漂白虫胶的颜色加深,质量变劣。因此,应选用既有利于漂白虫胶中水分快速蒸发,又不致使漂白虫胶黏结和变质的温度,若能在较低的干燥温度下借助于气流干燥,干燥效果和漂白胶的白度才能达到最佳。

2.7 漂白虫胶的红外光谱 (FTIR) 分析

利用红外光谱仪对虫胶片、苏化漂白胶及一定条件下所得漂白胶的结构进行了定性表征,如图5所示。结果表明,漂白剂 T 漂白虫胶的红外吸收特



1—虫胶片;2—苏化漂白虫胶;3—漂白虫胶

图5 虫胶片及漂白胶的红外谱图的比较

征与苏化漂白胶基本一致,用漂白剂 T 漂白虫胶片时,在提高虫胶白度的同时,并未对漂白胶分子结构产生较大影响。

3 结论

以乙醇为溶剂,采用 T 漂白剂对虫胶片进行漂白,利用正交实验得出最优条件:反应时间为 2 h,反应温度为 65℃,漂白剂 T 用量为 0.028 6 mol,沉淀剂硫酸质量分数为 5%,并利用单因素实验探讨了温度、溶剂类型等对漂白效果的影响。由紫外分光光度计表征得到漂白倍数 B_1 达到 62.22,超过了苏化漂白胶(29.67),脱色效果显著。并通过 FT-IR 的表征,证明在漂白过程中,提高虫胶白度的同时,并未对漂白胶分子结构产生较大影响。与传统的方法相比较具有很大优势,避免了氯存在导致储存时间短的问题,因此在本领域研究中具有指导意义。

参考文献

- [1] Saengsod S, Limmatvapirat S, Manee Luangtana-Anan. A new approach for the preparation of bleached shellac for pharmaceutical application; Solid method[J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 1768(506): 250-253.
- [2] Qussi B, Suess W G. The influence of different plasticizers and polymers on the mechanical and thermal properties, porosity and drug permeability of free shellac films[J]. *Drug Dev Ind Pharm*, 2006, 32(4): 403-412.
- [3] Raman A. Discovery of Kerria lacca (Insecta: Hemiptera: Coccoidea), the lac insect, in India in the late 18th century[J]. *Current Science*, 2014, 106: 886-890.
- [4] Zhang H, Yu L S, Zheng H. Study on the kinetics and optimization of technological process of microwave-vacuum drying of bleached shellac[J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 418: 94-101.
- [5] 邹耀洪, 王林祥, 哈成勇. 壳脑酸衍生物卤化反应的动力学研究和产物结构的鉴定[J]. *无锡轻工学院学报*, 1999, 6(1): 40-49.
- [6] 周浩, 甘启贵. 紫胶树脂链状组份紫胶桐酸漂白机理的研究[J]. *林产化学与工业*, 1996, 14(3): 9-13.
- [7] 哈成勇, 王定选. 漂白胶贮存性质的研究(四报)[J]. *林产化学与工业*, 1993, 3(2): 103-108.
- [8] 唐辉, 黄喜坚, 张晓春. 一种紫胶漂白程度的测定方法: CN, 102359947A[P]. 2011-08-17.
- [9] 中国国家标准化管理委员会, 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 8143—2008 中国标准书号[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [10] Hegelund F, Wugt Larsen R, Aitken R A. The infrared spectrum of isothiazole in the range 600-1500 cm⁻¹, including a high-resolution study of the v11(A') band at 818 cm⁻¹ and the v16(A'') band at 727 cm⁻¹, together with ab initio studies of the full spectrum[J]. *Molecular Physics*, 2004, 102: 14-15. ■