

合成胶乳和人造胶乳外科手套发展概况

李志锋^{1,2}, 陶金龙^{1,2*}, 孔 娜^{1,2}, 赵鹏飞^{1,2}, 关 杰^{1,2}, 丁宏达^{1,2}, 罗梓荣^{1,2}

(1. 中国热带农业科学院农产品加工研究所, 湛江 524001;

2. 广东省天然橡胶加工重点实验室, 湛江 524001)

摘要:橡胶外科手套用于无菌手术室的操作, 是使用量较大的乳胶手套品种之一。天然胶乳外科手套拥有较好的综合性能而应用历史悠久, 但天然胶乳含有过性敏蛋白质, 部分医护人员对天然胶乳外科手套产生过敏症, 推动了无蛋白质过敏风险的合成胶乳外科手套和以合成橡胶通过乳化工艺转化而得的人造胶乳外科手套的发展。以羧基丁腈胶乳为主要原材料加工而成的丁腈检查手套, 成为克服天然乳胶医用检查手套过敏症的替代品, 但存在穿戴舒适性不足而不宜作为外科手套的原材料。本文对氯丁胶乳外科手套和异戊二烯胶乳外科手套的发展概况进行综述。

关键词:天然胶乳; 合成胶乳; 人造胶乳; 外科手套; 过敏症; 穿戴舒适性

引言

橡胶手套诞生于一个多世纪前, 美国医生 William Halstead 为了避免化学物质对医护人员手部的侵蚀, 设计并委托固特异橡胶公司生产用于手术且可以反复清洗的橡胶手套^[1]。天然乳胶手套有良好的强度、屈挠性、弹性及舒适性, 能隔绝病毒和细菌, 广泛用于医疗防护、生产和生活等各个方面^[2], 品种包括检查手套、外科手套、家用手套和工业手套等, 其中检查手套和外科手套占了总需求量的大部分。2010~2018 年我国乳胶检查手套与外科手套的销售数量比约为 3.5 : 1^[1]。但天然胶乳中的水溶性蛋白质可引起过敏反应, 部分天然乳胶手套穿戴者出现接触性荨麻疹、皮炎、鼻炎、结膜炎、哮喘及过敏性休克^[3~5], 彻底克服天然乳胶手套过敏症是用不含有过敏蛋白质的合成胶乳等来加工手套^[6]。

以羧基丁腈胶乳为主要原材料加工而成的丁腈检查手套已成为克服天然乳胶医用检查手套过敏症的替代产品^[7], 但以羧基丁腈胶乳为主要原材料加工丁腈外科手套存在穿戴舒适性不足。为克服天然乳胶外科手套过敏症风险, 用合成胶乳或以合成橡胶通过乳化工艺转化而得的人造胶乳作主要原材料生产外科手套, 目前较成熟有氯丁胶乳外科手套和异戊二烯胶乳外科手套^[8]。

1 羧基丁腈胶乳和丁腈检查手套

1.1 羧基丁腈胶乳的合成

丁腈胶乳于 1930 年用乳液聚合法制备而得^[9], 是丁二烯和丙烯腈的二元共聚物。羧基丁腈胶乳是丁腈胶乳的改性品种, 其合成方法主要以丁二烯、丙烯腈、丙烯酸或甲基丙烯酸单体为主, 通过调节乳化剂、调节剂、引发剂种类和用量、加入方式、反应温度、反应时间和搅拌速率等反应条件而获得^[10], 合成脱气后通常加入胺类防老剂和表面活性剂来保存^[9]。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2021.07.003

收稿: 2020-07-24; 修回: 2021-01-12;

基金项目: 2018 年度广东省科技战略创新专项基金竞争性分配项目(2018A01004), 中国热带农业科学院基本科研业务费(1630122017012), 广东省天然橡胶加工重点实验室专项基金资助项目(2019B121203004);

作者简介: 李志锋(1966-), 男, 广东湛江人, 中国热带农业科学院农产品加工研究所工程师, 主要从事胶乳应用研究与制品生产工作。E-mail: lizhifeng1207@163.com;

* 通讯联系人, E-mail: jinlongt1983@163.com.

1.2 羧基丁腈胶乳结构特点和性能

合成羧基丁腈胶乳的三种均聚物中,丁二烯组分含有 $C=C$ 双键,可以使用硫磺在 $C=C$ 双键位置进行交联,丙烯腈组分有强极性,羧基可以与氧化锌进行交联,使得羧基丁腈胶乳制品兼有三种均聚物的性能:良好的弹性、柔软性、耐油性、耐化学腐蚀性、拉伸强度和硬度^[10,11]。

1.3 丁腈检查手套的发展及加工工艺

1981 年艾滋病在美国被发现后,催生了一次性使用天然乳胶检查手套的诞生^[12]。上世纪 80 年代,医务人员频繁穿戴天然乳胶检查手套导致部分穿戴者过敏症的发生率达到顶峰。上世纪 90 年代,以不含过敏蛋白质且有诸多性能优点的羧基丁腈胶乳为主要原材料,成功研发了丁腈检查手套^[13],其基本加工工艺流程为^[14,15]:麻面手模→清洗→干燥→浸凝固剂→干燥→浸渍配合胶乳→定型→沥滤→卷边→干燥硫化→线上单面表面处理→脱模→线下单面表面处理→检验→包装。

丁腈胶膜收缩率比天然胶乳胶膜大,手模不宜用光面或上釉手模^[15]。羧基丁腈胶乳不存在预硫化^[15],其配合硫化体系可用硫磺、氧化锌、促进剂 BZ 和促进剂 ZDC 等^[14]。加入硫化体系分散体前用质量分数为 0.1~0.14 的氨水或 0.04~0.05 的氢氧化钾的水溶液将胶乳的 PH 值调到 8.9~10^[14,15]。配合后停放熟成 48~72h^[14],进行排气以减少浸渍后丁腈检查手套形成针孔的缺陷^[15]。凝固剂采用硝酸钙、水、非离子表面活性剂、粉体附型剂的混合物^[14]。沥滤可以有效去除羧基丁腈胶乳湿凝胶中存在的表面活性剂、硝酸钙和其它水溶性成分,沥滤时间要比天然胶乳长,控制沥滤水温不超过 45℃。沥滤水温过高会使胶膜收缩,导致手套指叉出现裂痕。羧基丁腈胶乳粒子比较细小,成膜后比天然胶乳胶膜更缜密,干燥时水分不易排出,所以在硫化前期要有一个较长时间的 80~90℃干燥,后期硫化温度控制在 110~130℃^[14,15]。线上或线下单面表面处理是氯化处理或浸渍高分子涂层,得到无粉丁腈检查手套。

1.4 丁腈检查手套的优点和不足

丁腈检查手套无蛋白质过敏风险,有良好的耐油性、耐化学腐蚀性、耐撕裂和耐老化性能^[10],可以替代天然乳胶检查手套广泛用于医疗体外检查领域、工业及日常生活。技术进步不断缩小它与天然乳胶检查手套的价格差距,性价比优势突出。羧基丁腈胶乳作为丁腈检查手套的主要原材料而成为乳胶行业使用量最大的合成胶乳^[6],丁腈检查手套的应用愈来愈普遍。乳胶手套的应力松弛和低伸长率下的拉伸模量可以衡量乳胶手套穿戴的舒适性;应力松弛反映手套的回弹性,其值愈高,手套与人体手部的贴合性愈好;低伸长率下的模量低,即低伸长率下的应力愈低,手套愈柔软,其穿戴舒适感愈好^[16]。丁腈手套的应力松弛约为 40%,300%模量约为 5MPa,而天然胶乳手套的应力松弛 $\geq 70\%$,300%模量 $\leq 2\text{MPa}$ ^[16],相对而言,丁腈检查手套存在柔软度低和定伸应力大,其穿戴舒适性不及天然乳胶检查手套,长期穿戴易导致手部疲劳,目前还不适宜成为对穿戴舒适性有更高要求的外科手套的主要原材料。

2 氯丁胶乳与氯丁胶乳外科手套

2.1 氯丁胶乳的合成

氯丁胶乳在 1930 年就已生产和应用,由氯丁二烯乳液聚合而得。通过不同的乳化剂、引发剂、调节剂、终止剂、辅助单体和聚合条件的调节可以得到品种繁多,55 种商品牌号和特点各异的氯丁胶乳,以满足不同制品的要求^[17,18]。

2.2 氯丁胶乳结构特点和性能

氯丁胶乳分子链中位于双键 α 位置上的氯原子空阻大,屏蔽了聚合物链中的不饱和双键,加之有未成对电子而显示出电负性很强的氯原子吸引着双键 π 键上的电子云,减少了双键的电子云密度,使其变稀而接近于单键状态,因而化学稳定性较高,使得其制品具有良好的耐化学介质腐蚀及耐热老化性能;因极性基团(氯原子)的存在,分子间作用力大,柔顺性差,分子内旋转困难,导致气体不易在其中扩散,使得氯丁胶乳制品具有良好的气密性^[19]。

2.3 氯丁胶乳外科手套的加工工艺

美国杜邦公司通用型阴离子胶乳 Neoprene 750,是氯丁二烯与 2,3-二氯-1,3-丁二烯的共聚物,其氯含量质量分数为 0.4,固体含量质量分数约 0.5,具有慢的结晶速率、质量分数约 0.6 的中等凝胶含量和高的湿凝胶强度。国产通用型阴离子胶乳 LDR-411 为氯丁二烯与苯乙烯共聚物,其特性近于 Neoprene 750,具有抗结晶性,胶膜柔软,拉伸性能及柔软性更接近天然胶乳,两者都适宜作浸渍制品的原材料^[17]。氯丁胶乳制品无蛋白质过敏风险,具有较好的柔软性、优异的气密性、耐化学介质腐蚀及耐热老化性能,使氯丁胶乳成为研发外科手套的主要原材料。氯丁胶乳加工外科手套的工艺流程为^[18]:手模→清洗→浸热水→浸凝固剂→干燥→浸配合胶乳→干燥定型→沥滤→卷边→干燥硫化→浸水降温→单面氯化处理→浸质量分数 0.2 的氢氧化钾水溶液中和→脱模→单面氯化处理→检验→包装。

Neoprene 750 或 LDR-411 配合胶乳需加入硫磺、氧化锌、超速促进剂(如促进剂 PZ、ZDC、BZ、PX 或它们的并用)和防老剂(如防老剂 WingStay L 等)等分散体^[20,21]。加入配合剂分散体前,加入一定数量的阴离子或非离子稳定剂调节 pH 值至 10~11,配合后通常停放 48 h。凝固剂采用氯化钙水溶液,添加内隔离剂和湿润剂等^[20],通常还加入着色剂(如绿色),加工成(绿色)外科手套。氯丁胶乳含大量的皂类,湿凝胶必须经过充分的沥滤才能保证卷边质量,采用热水沥滤的效果好,还可以提高湿凝胶强度,氯丁胶乳硫化温度比天然乳胶外科手套高^[22]。线上或线下单面表面处理除了氯化处理,也可以浸渍高分子涂层,得到无粉氯丁胶乳外科手套。

以 Neoprene 750 为主要原材料,通过合适的配方和工艺获得厚度≥0.1mm 的氯丁胶乳外科手套,其老化前的性能检测结果^[21]及 ASTM 对天然橡胶和合成胶乳外科手套的物理性能指标要求见表 1。

表 1 ASTM 对天然胶乳和合成胶乳外科手套的性能指标要求及 Neoprene750 外科手套老化前的性能
Table 1 ASTM requirements for performance indicators for natural and synthetic latex surgical gloves and the performance of Neoprene 750 surgical gloves before aging

性能 手套种类	老化前			老化后	
	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	500%定伸模量/MPa	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
天然胶乳	≥24	≥750	≤5.5	≥18	≥560
合成胶乳	≥17	≥650	≤7.0	≥12	≥490
Neoprene750	≥17.23	≥650	≤7.0		

Neoprene 750 外科手套电子束消毒后的泛黄指数百分率<15%,表明它有优异的耐老化性能,自粘性<0.2 磅,可满足使用穿戴的要求^[21],表明从技术和性能上,Neoprene 750 可作外科手套的主要原材料。

2.4 氯丁胶乳外科手套的优点和不足

氯丁胶乳胶膜的弹性、拉伸强度、扯断伸长率、定伸应力等性能与天然胶乳胶膜相似,前者的耐屈挠龟裂、耐冲击、耐磨耗、抗化学药品性、抗撕裂性能、耐热氧老化、耐候、耐臭氧性和气密性比后者优越^[22]。因而氯丁胶乳外科手套贮存稳定性、阻止病毒穿透性、抗撕裂性能、耐屈挠龟裂和抗化学药品性等,比天然乳胶外科手套优越,可以成为克服天然乳胶外科手套蛋白质过敏的替代品种。目前氯丁胶乳外科手套的价格比天然乳胶外科手套贵 1 倍以上,Neoprene 750 外科手套的性能数据虽然符合标准要求,但其穿戴舒适性不及天然乳胶外科手套。目前我国有少量的氯丁胶乳外科手套生产,用于出口^[23]。

3 聚异戊二烯胶乳与聚异戊二烯胶乳外科手套

3.1 聚异戊二烯胶乳的合成

聚异戊二烯胶乳是聚异戊二烯橡胶(IR)的水基乳液,又称为“合成天然胶乳”^[24],制备方法主要有乳

液聚合法和溶液乳化法 2 种。乳液聚合法以异戊二烯为单体,在水相中用引发剂和乳化剂进行乳液聚合得到聚异戊二烯乳液。所得的胶乳粒径小,分布窄,稳定性好,但聚合反应时间长,单体转化率低,产物结构规整性差,属无规聚合物,橡胶中的杂质和凝胶含量高,力学性能不理想。所使用的助剂种类繁多,产生的工业废水对环境危害大,因此乳液聚合不是制备聚异戊二烯胶乳的首选方法^[25]。溶液乳化法是人造胶乳生产方法的一种,它是借助一系列物理过程使固体橡胶变成乳状水分散体而获得的一类胶乳^[26],美国 Shell 化学公司于 1961 年就采用溶液乳化法生产聚异戊二烯胶乳^[25]。以 IR 为基本原料,经过溶解、乳化、脱溶剂和浓缩 4 道工序制备乳液。高顺式 IR 的工业化产品根据所使用的催化体系的不同可以分为钛系 IR(Ti-IR)、稀土系 IR(Nd-IR)和锂系 IR(Li-IR)。其中 Li-IR 以烷基锂为聚合引发剂通过溶液聚合制得,堪称最纯净 IR,其优点是分子参数及结构可控,无单体残留,制品无色、均匀、无凝胶,纯度高、无气味。用 Li-IR 制备的聚异戊二烯胶乳性能更优^[24]。

3.2 聚异戊二烯胶乳结构特点和性能

聚异戊二烯胶乳的结构与天然胶乳最为接近,为顺式-1,4-构型^[24],可与天然胶乳相近的加工工艺加工浸渍制品,但它不含过敏性蛋白质,无蛋白质过敏风险^[27, 28]。由 Li-IR 制备的聚异戊二烯胶乳因分子参数及结构可控,用它作主要原材料生产乳胶手套具有工艺和质量更稳定易控的优点。

3.3 聚异戊二烯胶乳外科手套的加工工艺

美国 Kraton 聚合物公司采用 Li-IR 作原料生产的聚异戊二烯胶乳,商品名及型号为 Cariflex™ IR 401,其顺式结构含量略高于 90%,不含氨且加工过程中也不需要加入氨而气味淡,纯净度高质量稳定性极高,其关键性能与天然胶乳比较见表 2^[9, 29]。

表 2 Cariflex™ IR 401 和天然胶乳的性能指标比较		
Table 2 Comparison of performance indexes between Cariflex™ IR 401 and natural rubber		
胶乳性能指标	Cariflex™ IR 401	天然胶乳
总固含量(质量份,%)	65	相近
总橡胶含量(质量份,%)	64	相近
pH 值	11	相近
氨含量(质量份,%)	0	0.2~0.8
平均粒径(μm)	1.1~1.5	0.9
机械稳定性(s)	>1500	>900
布氏粘度(mPa·s)	<150	相近

以 Cariflex™ IR 401 为主要原材料加工外科手套的工艺流程为^[9, 29]:模具→清洗→干燥→浸凝固剂→干燥→浸 IR 401 配合胶乳→定型→沥滤→卷边→硫化→干胶膜沥滤→脱模。

配合胶乳硫化体系配方如下^[29]:Cariflex™ IR 401 100,硫磺 0.5,氧化锌 0.64,促进剂 ZDEC 0.5,促进剂 DPG 0.5,防老剂 WingStay L 2.0。各种配合剂加工成分散体加入 Cariflex™ IR 401 中混合搅拌 6h,在室温下停放 48h。凝固剂采用氯化钙或硝酸钙水溶液,添加内隔离剂等^[30],其表面处理工艺可参照天然乳胶外科手套,可以在生产线上完成单面处理,脱模后再完成另一面的表面处理,得到无粉聚异戊二烯胶乳外科手套。

3.4 聚异戊二烯胶乳外科手套的优点与不足

Cariflex™ IR 401 加工而成的外科手套的拉伸强度、撕裂强度和抗穿刺性满足 ASTM 标准对外科手套的规定^[9, 29],300%定伸模量和 500%定伸模量分别为 0.87MPa 和 1.32MPa^[29],优于天然乳胶外科手套 300%定伸模量≤2MPa^[7]和 500%定伸模量≤5.5MPa^[9],远优于 ASTM 对合成胶乳外科手套的物理性能规定 500%定伸模量≤7.0MPa 的要求,表明以 Cariflex™ IR 401 为主要原材料加工的聚异戊二烯

胶乳外科手套的穿戴舒适性优于天然乳胶外科手套,是迄今为止以合成胶乳或人造胶乳加工而成的外科手套中,穿戴舒适性唯一优于天然乳胶外科手套的品种。但 Cariflex™ IR 401 作为人造胶乳,其特殊的加工工艺导致其成本高,其价格远高于天然胶乳^[25],因此相比于天然乳胶外科手套,聚异戊二烯胶乳外科手套的价格昂贵,仅限于满足发达国家的高端医疗市场的需求,发展中国家普遍仍使用天然乳胶外科手套^[31]。

4 结论及展望

天然乳胶手套因存在蛋白质过敏风险,推动了无蛋白质过敏风险的合成胶乳和人造胶乳手套的研究和发展。以羧基丁腈胶乳为主要原材料生产的丁腈检查手套,无蛋白质过敏风险且性价比突出,已成为克服天然乳胶检查手套过敏症最好的替代品,但存在穿戴舒适性不足,目前难以成为外科手套的主要原材料。以 Neoprene 750 为主要原材料加工的氯丁胶乳外科手套,无蛋白质过敏风险且多项性能优于天然乳胶外科手套,是克服天然乳胶外科手套过敏症的替代品之一,但存在穿戴舒适性不及天然乳胶外科手套,价格是天然乳胶外科手套的 1 倍以上。以 Cariflex™ IR 401 为主要原材料加工的聚异戊二烯胶乳外科手套,无蛋白质过敏风险且穿戴舒适性比天然乳胶外科手套更优越,是克服天然乳胶外科手套过敏症的优异替代品,但其价格昂贵。因此,目前氯丁胶乳外科手套和聚异戊二烯胶乳外科手套还难以完全取代天然乳胶外科手套。

未来,随着合成胶乳和人造胶乳技术的不断进步或其它新型材料的出现,无蛋白质过敏风险、综合性能好、穿戴舒适和价格适中的外科手套会广泛应用于临床使用中。

参考文献:

[1] 李志锋, 吕明哲, 杨子明, 李普旺. 橡胶工业, 2020, 67(2):153~159.

[2] 肖迪娥. 中国橡胶, 2010, 26(11):20~23.

[3] Sommer S, Wilkinson S M, Beck M H, English J S C, Green C. Br J Dermatol, 2002, 146(1):114~117.

[4] Palosuo T, Antoniadou I, Gottrup F, Phillips P. Int Arch Allergy Immunol, 2011, 156(3):234~246.

[5] Crippa M, Belleri L, Mistrello G, Tedoldi C, Alessio L. Int Arch Occup Environ Health, 2006, 79(7):550~557.

[6] 甘金生. 中国橡胶, 2007, 23(20):12~15.

[7] Henry N, Icot R, Jeffery S. British J Nursing, 2020, 29(10):570~576.

[8] Thomas S, Aldlyami E, Gupta S, Reed M R, Muller S D, Partington P F. Arch Orthop Trauma Surg, 2010, 131(4):455~458.

[9] 魏邦柱. 胶乳·乳液应用技术. 北京: 化学工业出版社, 2003, 78~84.

[10] 廖益传, 徐对功, 张鹏程, 谭树刚, 徐立军, 樊晶. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(5):182~190.

[11] Babadi A A, Bagheri S, Hamid S B A. Rubber Chem Technol, 2015, 89(1):117~125.

[12] 汤朝达. 广西化工, 1990, 2:24~26.

[13] 仇玉龙. 化工标准化与质量监督, 2000, 369(11):21~23.

[14] 刘志成. 中国橡胶, 2012, 20(17):20~23.

[15] 钱锦, 耿继文, 巫晓飞. 特种橡胶制品, 2000, 21(4):36~13.

[16] 钱迎春, 张平, 高尚. 中国, CN101208742A. 2007-09-05.

[17] 郭济中. 天津橡胶, 1996, 1:34~42.

[18] 袁子成. 胶乳制品工艺学. 北京: 农业出版社, 1991, 12~13.

[19] 王应富. 特种橡胶制品, 1984, 1:35~43.

[20] 星宇, 孙喜民, 侯福新, 支玉园, 高健, 刘强. 中国, CN108059746A. 2018-05-22.

[21] BOURNE G, MOCERI T A, YEH Y S T. 中国, CN1256702. 2000-06-14.

[22] 郭济中. 天津橡胶, 1996, 3:40~47.

[23] 刘海涛. 瑞京乳胶制品公司发展战略研究. 北京: 北京化工大学, 2014.

[24] 贺小进, 张杰, 王雪, 董新民, 张国娟, 赵晓冬, 于浩, 吕鹏飞, 董江舟, 谭金枚, 胡保利, 申翠平, 卢松. 中国, CN107226916A. 2017-10-03.

[25] 裴素明, 陶俊, 池水媛, 刘婷. 合成橡胶工业, 2014, 37(2):150~153.

[26] 赵旭涛,刘大华.合成橡胶工业手册.第2版.北京:化学工业出版社,2006,841.

[27] Schlgl S,Aust N,Schaller R,Holzner A, Kern W. Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly,2010,141(12):1365~1372.

[28] Cormio L,Turjanmaa K,Talja M,Andersson L C, Ruutu M. Clinical Experimental Allergy,2010,23(7):618~623.

[29] Krutzer B, Ros M, Smit J, Jong W D. Rubber World,2012,247(2):18~25.

[30] 桑树军,李民刚,王振山,刘喆,马保军,汪金鑫. 中国, CN109957155A. 2019-07-02.

[31] 相刚,刘洪明,刘晓星,周东生. 中国, CN107400190B. 2020-03-06.

Review on Development of Synthetic and Artificial Latex Surgical Gloves

LI Zhi-feng^{1,2}, TAO Jin-long^{1,2*}, KONG Na^{1,2}, ZHAO Peng-fei^{1,2}, GUAN Jie^{1,2},
DING Hong-da^{1,2}, LUO Zi-rong^{1,2}

(1. Agricultural Product Processing Research Institute of Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Zhanjiang 524001, China; 2. Guangdong Provincial Key Laboratory of Natural Rubber Processing, Zhanjiang 524001, China)

Abstract:Rubber surgical gloves are usually used in aseptic operating rooms, which is one of the larger use of latex gloves varieties. Natural rubber latex surgical gloves have excellent comprehensive performance and have a long history of application, however, natural rubber latex contains allergenic proteins, which easily cause some medical staff allergic reaction affecting their health. The development of synthetic latex surgical gloves without proteins and synthetic latex surgical gloves made from synthetic rubber by emulsification process can effectively avoid the allergic reaction caused by protein in natural rubber latex. So far, synthetic latex surgical gloves mainly include nitrile gloves, neoprene gloves and polyisoprene latex surgical gloves, which performances affected by the types of materials. So, the development of nitrile latex gloves, neoprene latex surgical gloves and isoprene latex surgical gloves are reviewed in this paper.

Key words:Natural rubber latex; Synthetic latex; Artificial latex; Surgical gloves; Hypersensitivity; Wear comfortability