

食品用和医用橡胶的材料选择

钟开文

(甘肃省橡胶工业协会, 兰州 730000)

摘要 分析了食品用和医用橡胶的材料选择及橡胶配合剂的毒性, 提出了生产工艺要求。

关键词 食品用橡胶, 医用橡胶, 毒性, 生产工艺控制

应用于食品和医药的橡胶材料, 其理化指标须符合食品卫生和医药法规标准。作为结构材料, 食品用和医用橡胶须具有一定的强度、硬度、回弹性等力学性能; 作为功能材料, 则又须具有相应的适用功能。例如, 鉴于食品常分为水性、醇性、酸性和油性, 则要求食品用橡胶有耐水、耐醇、耐酸或耐油功能。而医用橡胶则分别须耐热、耐低温、耐医药化学品侵蚀, 并绝不能溶出钡、铅、汞、砷离子, 以及气密性好、适宜的针刺力和落屑少。应用于人工脏器时, 还须耐生物老化, 植入人体后不会引起异物反应, 不发生炎症。

食品用和医用橡胶的配方设计, 既要考虑其力学性能和适用功能, 又要考虑其毒性, 凡有毒害、致病、致畸、致突变、致癌作用和有特殊气味的原材料都不能使用。橡胶配合剂的毒性常用半致死剂量(LD₅₀)来划分^[1]。半致死剂量是指按一定的剂量给试验动物(小鼠、大鼠、豚鼠或兔)投药, 能使半数动物死亡的剂量。相应地, LD₁₀₀为绝对致死量, LC为致死浓度。在欧洲经济共同体内, 已经按经口LD₅₀的数据将各种物质分为不同的等级:

经口 LD ₅₀	等级
<25mg · kg ⁻¹	剧毒
25—200mg · kg ⁻¹	有毒
200—2000mg · kg ⁻¹	有害

其中 kg 是试验动物的体重单位。

1 生胶的选用

天然橡胶是食品用和医用橡胶最主要的

原料生胶。它是线型天然高分子化合物, 既不易被消化酶分解, 也不易被细菌、霉菌的酶分解, 又不会被人体所吸收, 一般认为是无毒的。常用品种有白皱片、风干胶片、标准胶 5L 及 5 号。烟片胶经烟熏后, 因含有 3,4-苯并芘致癌物而被禁用。使用天然胶乳时, 不得含五氯酚钠等有毒化合物。天然橡胶多用作食品罐头垫片、瓶塞、手术手套等, 天然胶乳可制输液管、引流管等。

合成橡胶一般残存有微量单体和添加剂。单体的毒性见表 1, 其残存量应降至允许限度以下, 即必须严格控制生胶灰分和挥发分指标。常用的合成橡胶品种有:

(1) 异戊橡胶。其结构与天然橡胶相同, 因不含蛋白质、杂质含量少而优于天然橡胶, 用以制奶嘴、血浆瓶塞、医用胶管等。反式 1,4-聚异戊二烯则用作骨折扭挫固定材料。

(2) 顺丁橡胶。含防老剂 264, 无毒, 不污染。常与天然橡胶并用作输液胶塞。

(3) 丁苯橡胶。宜选用非污染型品种 SBR1502, 含防老剂 SP 或 8PPD。丁苯橡胶也常和天然橡胶并用作兽用胃导管等。

(4) 丁腈橡胶。常用品种 NBR2707, 因其耐油、耐热、使用温度较广而被用于高压锅圈及油剂、喷射药剂的医药橡胶制品。

(5) 丁基橡胶、氯化丁基橡胶和溴化丁基橡胶。由于它们耐热、耐压缩变形、耐蒸汽、耐医药化学药品、耐老化、耐穿刺、气密性优、低透水性及最小污染性, 成为医药瓶塞的优选

表1 常用合成橡胶单体的毒性

合成橡胶	单体	毒性	备注
异戊橡胶	异戊二烯	小鼠吸入麻醉浓度4%—4.5%；小鼠吸入2h, LC 5%	实际无毒
顺丁橡胶	丁二烯	小鼠吸入麻醉浓度9%—14%；兔吸入2h, LC 30%	实际无毒
丁苯橡胶	丁二烯	小鼠吸入麻醉浓度9%—14%；兔吸入2h, LC 30%	
	苯乙烯	大鼠经口 LD ₅₀ 5g · kg ⁻¹ ；小鼠吸入3h, LC 1%	动物致癌证据有限, 人类不足 ^[1]
氯丁橡胶	氯丁二烯	大鼠经口 LD ₁₀₀ 0.67g · kg ⁻¹ ；小鼠吸入1h, LC 1—3mg · L ⁻¹	低毒
丁腈橡胶	丁二烯	小鼠吸入麻醉浓度9%—14%；兔吸入2h, LC 30%	
	丙烯腈	大鼠经口 LD ₅₀ 78mg · kg ⁻¹ ； 大鼠吸入4h, LC 1.380mg · L ⁻¹ ； 兔经皮 LD ₅₀ 250mg · kg ⁻¹	国际癌症研究中心(IARC)公布的可能致癌物之一, 动物证据充分, 流行病学调查有限 ^[2]

胶种,也用作食品工业用耐热、耐蒸汽橡胶制品。

(6)三元乙丙橡胶。耐热、耐水、耐蒸汽,不透水性好,含防老剂264或2246。用于耐热食品用橡胶制品。

(7)氯丁橡胶。很少用作食品用或医用橡胶。

(8)再生胶。因成分不固定,可能含有有害物而被禁用。

(9)甲基乙烯基硅橡胶。对人体无害,具有生理惰性,是理想的医药和食品用橡胶主体材料,但价昂且工艺复杂,目前多用于人工心脏瓣膜、血管、外科用软管等。

(10)医用聚酯型聚氨酯橡胶。抗凝血高,有独特的生理相容性和血液相容性。毒性级别为0—2级,经小白鼠、家兔等动物实验均无异常。可制人工心脏、血泵、人工肾脏、人工脑膜以及主动脉内反搏气囊等。

2 硫化体系的选取

根据生胶品种选取硫化体系时,既要考虑硫化剂、促进剂的毒性(见表2),又要考虑硫化程度和加工特性,保证硫化胶的性能。

天然橡胶和合成二烯类橡胶多采用硫磺硫化体系,硫化剂常用一级硫磺粉(硫含量≥99.8%,砷含量≤0.003%),而不能使用天然硫磺。硅橡胶使用有机过氧化物作硫化剂,如2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧化己烷、过氧化苯甲酰或2,4-二氯过氧化苯甲酰膏,所得硫化胶耐热,压缩永久变形小。

噻唑类促进剂M因含杂质异硫氰基异氮苯,味苦,又是还原性物质,溶出物多,不宜使用。促进剂DM在硫化过程中分解出M,微苦,慎用。促进剂D对人皮肤有刺激性,对肝肾有害,不宜使用。硫脲类促进剂NA-22味苦,含潜在致癌物质,禁用。醛胺类促进剂H易溶于水,易被胃肠道吸收而引起尿道刺激、膀胱炎、血尿等,加温时会分解出甲醛及氨,有刺激性,禁用。次磺酰胺类促进剂能使制品带有轻微的氨味和苦味,水溶物又多,应用较少。二硫代氨基甲酸锌无毒、无臭、无味,不污染硫化胶,硫化速度快,适于常温硫化和薄壁制品,常用的有促进剂ZDC, PX和PZ等。秋兰姆类促进剂属低毒,即使在阳光照射下也不会使硫化胶变色,实际应用较多,如促进剂-TMTD, TMTM和TETD等,但不宜用于醇类食品和医药橡胶制品。近称促进剂TMTD, TETD, NOBS和DZ等在使用时潜伏着产生亚硝胺的危险,开发促进剂NS和DOTG的应用研究迫在眉睫。

活性剂常用氧化锌和硬脂酸。氧化锌(LD₅₀为2500mg · kg⁻¹)的用量一般在5份以下,对生物制剂应控制Zn²⁺含量≤30μg · (10mL)⁻¹。使用二硫代氨基甲酸锌时,加活性氧化锌更佳,无毒、无味、活性高,其用量可以减半。

硬脂酸是人体正常成分,在硫化中与氧化锌反应生成硬脂酸锌。其盐类毒性低,对皮肤、粘膜无明显刺激作用。使用秋兰姆时用量可少些,在天然橡胶、氯化丁基橡胶中要多用

表 2 常用硫化剂、促进剂的毒性^[1-3]

名 称	毒性 LD ₅₀ , mg · kg ⁻¹	备 注
硫化剂 DCP	大白鼠经口, 4100	
硫化剂 BPO	小白鼠 LC ₅₀ , 700 × 10 ⁻⁶	
硫化剂 DTBP	大鼠经口, 大于 25000	对人皮肤有中度刺激
硫化剂 MD(DTDM)	大鼠经口, 5600 兔经皮, 大于 5010	对人皮肤致敏物, 对人眼刺激物
硫化剂 TBPB	大鼠经口, 3639	
促进剂 M(MBT)	大鼠经口, 3800 兔经皮, 大于 7940	对皮肤致敏, 味苦, 有刺激性
促进剂 DM(MBTS)	大鼠经口, 大于 7940 兔经皮, 大于 7940	对皮肤粘膜有刺激性
促进剂 D(DPG)	大鼠经口, 280 兔经皮, 2000—3160	对人眼刺激, 对肝肾有害, 对人皮肤致敏
促进剂 DOTG	大鼠经口, 134	对人皮肤致敏
促进剂 TMTD(TT)	大鼠经口, 780—1300 兔经皮, 大于 7940	对皮肤刺激和致敏
促进剂 TMTM	大鼠经口, 1250—1400 兔经皮, 大于 2000	与醇反应出现安塔布司效应(恶心、 呕吐、心动过速)
促进剂 TETD(TET)	大鼠经口, 大于 2000	与醇反应出现安塔布司效应
促进剂 CZ(CBS)	大鼠经口, 5300 兔经皮, 大于 7940	
促进剂 DZ(DCBS)	大鼠经口, 10000	味苦
促进剂 NOBS	大鼠经口, 7940 兔经皮, 大于 7940	对皮肤敏化
促进剂 NS(TBBS)	大鼠经口, 6310 兔经皮, 大于 7940	
促进剂 DIBS	3890	
促进剂 NA-22(ETU)	大鼠经口, 920	致畸、肝癌
促进剂 DETU	大鼠经口, 316	易引起皮炎
促进剂 ZDC(EZ)	大鼠经口, 3530 兔经皮, 3160	
促进剂 PZ(ZDMC)	大鼠经口, 500—1400 兔经皮, 5010—7940	
促进剂 BZ(ZDBC)	大鼠经口, 大于 2000	
促进剂 PX	大鼠经口, 大于 10000	

注: * 吸入方式投药 50% 的致死浓度。

1 份。

活性剂氧化镁不当作毒品, 但因吸水多、溶出量大、高锰酸钾值高而不用。氧化铅有毒, 禁用。

3 防护体系的选择

防老剂大多是低毒的(见表 3), 且是还原性物质, 水溶物量大, 选择时需谨慎。

以萘胺为原料的防老剂 A 因有毒而禁用, 防老剂 D 已逐渐被淘汰。对苯二胺类对皮肤有刺激性, 经人体代谢可转化为 β-萘胺。防老剂 H 易产生皮炎, 易发生慢性中毒破坏动物的条件反射功能, 不宜使用。

常用的防老剂是酚类, 如 264 和 2264 等, 但必须限制其游离酚的含量。抗氧化剂 1010 和 1076 与橡胶的相容性好, 抗氧化效能高, 无致癌性, 适合于高温环境下使用。防老剂 CA 主要用于耐油丁腈橡胶, 但不能接触醇类食品。美国、德国、日本允许将防老剂 SP 用于食品用橡胶。

物理防老剂石蜡、白油、微晶石蜡的毒性低, 可根据工艺要求少量使用。外科手术用麻醉机橡胶件还应加抗静电剂。

4 操作油体系的选择

在操作油中, 环烷油、烷烃油均经过精

表3 常用防老剂的毒性^[1,3]

名称	急性毒性 LD ₅₀ , mg · kg ⁻¹	备注	名称	急性毒性 LD ₅₀ , mg · kg ⁻¹	备注
防老剂 A(PAN)	大鼠经口, 1625	含痕量的 β-萘胺, 系人体膀胱致癌物	防老剂 4010NA	大鼠经口, 900 兔经皮, 大于 7940	皮炎发病率高
防老剂 D(PBN)	大鼠经口, 8700	还不能对致癌性评价	防老剂 4020	大鼠经口, 3580 兔经皮, 大于 7940	皮肤致敏物
防老剂 RD	大鼠经口, 2250 兔经皮, 大于 5010		防老剂 SP	大鼠经口, 3550 兔经皮, 大于 7940	
防老剂 AW	大鼠经口, 4400 兔经皮, 5010—7940		防老剂 264	大鼠经口, 1700—1970	
防老剂 BLE	大鼠经口, 2270	4-氨基联苯潜在致癌物, 必须低于 1 × 10 ⁻⁶	防老剂 2246	大鼠经口, 大于 10000	
防老剂 4010	2300		抗氧化剂 1010	大鼠经口, 大于 5000	
防老剂 DFC-34	小鼠经口, 10000		抗氧化剂 1076	大鼠经口, 10000—15000	
			防老剂 CA	2000	
			防老剂 H	大鼠经口, 10000	对受孕大鼠有害

制, 微毒。芳烃油含多环芳烃和苯并[α]芘致癌物, 禁用。

常用增塑剂的毒性见表4。美国食品和医药管理局允许邻苯二甲酸酯类增塑剂用于与食品接触的场所。沥青、古马隆树脂(聚茛)、煤焦油因含多环芳烃、苯并[α]芘而被禁用。

表4 常用增塑剂的毒性^[3]

增塑剂	毒性系数 T* mg · kg ⁻¹	急性毒性 LD ₅₀
DBP	50	大鼠经口, 8g · kg ⁻¹
DOP	200	大于 30g · kg ⁻¹
DOA	500	大鼠经口, 18—20g · kg ⁻¹
DOS	1000	200mg · kg ⁻¹
环氧化大豆油	1000	大鼠经口, 22.5mL · kg ⁻¹ 兔经皮, 720mL · kg ⁻¹

注: * 毒性系数 T(安全摄入量) 乃是大约 90 天无毒性效果, 动物的每日饲养喂给药量。T 越大, 毒性越小, T 为 1000 可视为无毒。

操作助剂则常采用无毒的植物油、医用凡士林和环氧化大豆油等。

5 补强填充体系及着色剂的选用

食用或医药用碳酸钙被称为安全性物质, 是使用最多的填充剂。白炭黑无毒, 是硅橡胶常用补强剂, 也在性能要求较高的其它胶种中使用。陶土、TK-100 高岭土、立德粉、滑石粉、硫酸钡、硫酸钙、硅酸钙、硅藻土等无毒、无味、无臭, 且有耐酸、耐碱、耐热、耐磨等功能, 也是常用的填充剂。碳酸钙、陶土、滑石

粉并用作填充剂时, 其卫生指标优于单用碳酸钙。

黑色制品使用炭黑的量应尽可能少。据认为炭黑也含有致癌的多环芳烃, 其甲苯抽出物超过 0.15% 时会有致突变作用。

彩色橡胶制品在使用着色剂时, 应注意无机颜料粉末所含的镉、镉、铬等金属化合物的性质及有机颜料中是否有游离芳香胺。钛白粉、铁红、群青、钴兰、铬绿无毒, 可用。

6 生产工艺要求

在食品用和医用橡胶的生产工艺上, 要求混炼必须分散均匀, 硫化时一定要达到正硫化或轻微过硫, 这样卫生指标好。

在生产管理上, 必须严格生产过程的质量控制。原材料严格控制监测, 做好产品后处理消毒、包装工作。医药用橡胶生产应有最低微粒含量控制系统, 清洗、硅化、洁净包装系统, 采用新型低浓度有机清洗剂, 模具采用 TEFLON 处理技术的生产线。

参考文献

- 1 纳特 A R. 阎家宾等译. 橡胶助剂的毒害. 北京: 化学工业出版社, 1990: 20—22
- 2 Althouse R *et al.* 王汝宽译. 化学物质与人类癌症. 北京: 人民卫生出版社, 1983: 45—46
- 3 吕世光. 塑料助剂手册. 北京: 轻工业出版社, 1986: 63—64, 70—71, 102—119

收稿日期 1995-01-23