

天然胶乳制品凝固剂浸渍法与凝固剂体系的应用和改进

李志锋^{1,2}, 吕明哲^{1,2}, 杨子明^{1,2}, 李普旺^{1,2}

(1. 中国热带农业科学院 农产品加工研究所, 广东 湛江 524001; 2. 农业农村部热带作物产品加工重点实验室, 广东 湛江 524001)

摘要: 综述天然胶乳制品凝固剂浸渍法和凝固剂体系及其配方, 分析凝固剂浸渍法配套沥滤方法, 介绍清凝固剂体系和陶土凝固剂体系在天然胶乳制品中的应用与改进。随着工艺和技术的进步, 应用新材料对天然胶乳制品凝固剂体系的改进应有利于提高制品质量和生产效率, 减少制品清洗对环境的污染; 充分沥滤是确保天然胶乳凝固剂浸渍制品性能优良和天然胶乳医用制品使用安全的重要工艺措施。

关键词: 天然胶乳制品; 浸渍; 凝固剂; 沥滤; 改进

中图分类号: TQ331.2; TQ337

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2020)05-0395-05

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2020.05.0395



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

天然胶乳具有成膜性能好, 湿凝胶强度高, 易于硫化, 所得制品具有优良的弹性、较高的强度、较大的伸长率和较小的蠕变等优异的综合性能, 主要用于浸渍制品、胶乳胶丝、胶乳海绵、地毯背衬及胶粘剂五类产品, 其中浸渍制品是天然胶乳的最大消费领域, 该领域天然胶乳消费量约占天然胶乳总消费量的36%^[1-2]。

1930年左右, 以天然胶乳为原料的胶乳浸渍工艺以较稳定的形式为工业所利用。胶乳浸渍工艺是用一种与所需产品形状相同的惰性模型, 在胶乳中浸渍1次或几次, 使模型覆盖一层胶膜的过程^[3]。

天然胶乳浸渍工艺包括直接浸渍法、凝固剂浸渍法、热敏化浸渍法和电沉积浸渍法。对厚度大于0.2 mm的天然胶乳制品, 凝固剂浸渍法应用最为广泛。将所需制品的模型浸渍在凝固剂中, 干燥后再浸渍硫化配合胶乳, 利用凝固剂向胶乳扩散而沉积成均匀的凝胶, 再经干燥、硫化等工序制成胶乳制品^[4]。天然胶乳检查手套、医用手套、家用手套、工业手套、玩具气球、指套、炸药袋、气

门芯和球胆等都采用凝固剂浸渍法制备, 其中手套对天然胶乳的消费量最大^[5]。此外, 天然胶乳医用导管及其配套的各种规格气囊、男用导尿管、游泳帽、健身用环形圈和阻力带以及众多天然胶乳杂制品, 也多采用凝固剂浸渍法制备。

不同浸渍制品采用不同的凝固剂体系及其配方, 不同厂家对相同制品采用的凝固剂体系及其配方也不尽相同。随着新材料和新技术的发展, 适用于凝固剂体系的新材料不断涌现, 凝固剂体系也不断改进。

本文综述天然胶乳制品凝固剂浸渍法和凝固剂体系及其配方, 分析凝固剂浸渍法配套沥滤方法, 介绍清凝固剂体系和陶土凝固剂体系在天然胶乳制品中的应用与改进, 为医用手套等厚度大于0.2 mm的天然胶乳制品的制备提供参考。

1 天然胶乳制品凝固剂

乳胶工业所用的凝固剂多是二价金属盐和有机酸、胺、醇、酮等, 如氯化钙、硝酸钙、氯化钡、乙酸钙、乙酸钡、甲酸、乙酸、乳酸、乙酸环己胺、硼酸环己胺、酒精和异丙醇等。天然胶乳制品行业常用的凝固剂是氯化钙、硝酸钙和乙酸环己胺^[6]。天然胶乳产生凝固的机理是以凝固剂带正电荷的阳离子与胶乳中的橡胶粒子表面吸附的阴离子结

基金项目: 2018年度广东省科技创新战略专项资金竞争性分配项目(2018A01004); 中国热带农业科学院基本科研业务费专项资金资助项目(1630122019010, 1630122018006)

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, 学士, 主要从事天然胶乳的应用研究。

E-mail: lizhifeng1207@163.com

合,很快生成不易离解的物质,从而使胶粒失去电荷而凝固。使用氯化钙和硝酸钙作天然胶乳制品的凝固剂,对胶乳制品的耐老化性能有不良影响,需要尽量从制品中除去,而使用乙酸环己胺作天然胶乳制品的凝固剂,制备的制品透明度高,不影响制品的耐老化性能,且无异味^[6]。

作为凝固剂,氯化钙要经过溶解、沉淀和过滤以除去其中的杂质,其适合在陶瓷、玻璃等非不锈钢模型中使用。硝酸钙的价格约为氯化钙的两倍,但其纯度高,可以直接溶解作凝固剂。用不锈钢模型浸渍而成的天然胶乳制品,更适合用硝酸钙作凝固剂。与氯化钙相比,硝酸钙对不锈钢模型的腐蚀性较小,可以减少因模型生锈对浸渍制品造成的污染。

作为天然胶乳制品凝固剂,乙酸环己胺虽然有较多的优点,但其价格比氯化钙和硝酸钙更贵,在我国天然胶乳制品行业中的应用并不常见。

2 天然胶乳制品凝固剂体系及其配方

要使硫化配合胶乳在模型上均匀凝固并符合其他工艺要求,还需在凝固剂中添加其他材料组成凝固剂体系,包括溶解凝固剂的溶剂、增大凝固剂对模型附着量的附型剂、改善凝固剂在模型上均匀附着的湿润剂、使制品更容易脱模的内隔离剂和防止凝固剂霉变发臭的防腐剂等。

2.1 凝固剂溶剂

天然胶乳制品凝固剂的溶剂包括水、酒精和异丙醇等。水是凝固剂最经济和最常用的溶剂,模型浸渍用水作溶剂的凝固剂体系后必须干燥,才能浸渍硫化配合胶乳。若模型未经干燥或干燥程度不足,都可能导致模型浸渍硫化配合胶乳后形成的凝胶出现缺陷。相同浓度“氯化钙+水”凝固剂体系比“硝酸钙+水”凝固剂体系的凝固能力更强。从工艺上而言,模型浸渍“氯化钙+水”凝固剂体系并经过干燥后,模型相对容易返潮,而浸渍“硝酸钙+水”凝固剂体系并经过干燥后,模型则不容易返潮,对一些厚度相对较小的天然胶乳浸渍制品,凝固剂体系干燥后再返潮也会导致模型浸渍硫化配合胶乳后形成的凝胶产生缺陷。

用酒精和异丙醇作凝固剂溶剂的成本高,但酒精和异丙醇的挥发性可以使模型浸渍凝固剂体系后不必经过干燥即可以浸渍硫化配合胶乳,满

足某些特殊浸渍工艺和浸渍制品的需求。为了调控凝固剂体系的挥发性和降低成本,用酒精和异丙醇作凝固剂溶剂,也可以加入适当比例的水。

2.2 凝固剂附型剂

凝固剂附型剂有助于增大天然胶乳制品凝固剂对模型附着量。对模型附着量相对较大的附型剂包括陶土、轻质碳酸钙、膨润土和高岭土等;对模型附着量相对小的附型剂包括淀粉、甘油、桃胶、羧甲基纤维素和甲基纤维素等。附型剂的作用是使凝固剂能更多、更均匀地附着于模型表面^[1-2]。

在乳胶制品行业,习惯对模型附着量相对小的附型剂与凝固剂等组成的体系称为清凝固剂,其特点是凝固剂体系呈液态状,模型浸渍凝固剂后附型剂对模型的遮覆不明显和凝固剂对模型附着量相对较小。由对模型附着量相对大的附型剂与凝固剂等组成的体系称为陶土凝固剂,其特点是凝固剂呈粉水状或粘稠状,模型浸渍凝固剂体系后附型剂对模型的遮覆较明显和凝固剂对模型附着量相对较大。

2.3 凝固剂湿润剂

在天然胶乳制品凝固剂体系中添加适量非离子表面活性剂,如平平加O溶液、渗透剂JFC、吐温-20、吐温-40、吐温-60和吐温-80等^[7],可以调节模型表面的湿润性,以防止在浸渍硫化配合胶乳时产生半泡并附于模型上,也可以防止浸渍硫化配合胶乳时由于模型表面的湿润性不足而在胶乳表面产生波纹状缺陷^[8]。一些新的非离子表面活性剂产品如Lutensol XL 70等,可以加入凝固剂体系中。

2.4 凝固剂内隔离剂

尽管由“凝固剂+附型剂+湿润剂+溶剂”组成的凝固剂体系可以满足浸渍工艺形成均匀胶膜的需要,但对由联动生产线生产的天然胶乳检查手套、医用手套和玩具气球等制品,在保证制品质量的同时,还要努力提高生产效率,为从工艺上降低制品干燥后对模型的吸附,使脱模更容易,将人工脱模改为自动脱模,则需要在凝固剂体系中加入合适的内隔离剂。

在凝固剂体系中可以均匀分散、有助于降低天然胶乳制品干燥后对模型附着力、使制品脱模变得更容易且对制品质量无不良影响的材料称为

凝固剂内隔离剂。

氧化镁和轻质碳酸钙等粉状材料都曾用作天然胶乳手套等制品凝固剂体系的内隔离剂。随着材料技术的进步,一些水性内隔离剂已广泛应用于天然胶乳手套等凝固剂体系。

2.5 凝固剂防腐剂

使用淀粉作附型剂的天然胶乳凝固剂体系时,为防止凝固剂发霉腐败和发臭,可以适当加入防腐剂,如新洁而灭(苯扎溴铵)和苯酚等。

3 天然胶乳制品凝固剂浸渍法配套的沥滤

采用多价金属盐凝固剂浸渍法生产天然胶乳制品,若不通过合适的工艺将制品中的钙盐除掉,钙盐等多价金属盐会引起天然胶乳制品喷霜、降低硫化速率、增大收缩率和吸湿性、降低物理性能、绝缘性和耐低温性等。沥滤可以有效地除去制品中的钙盐和其他水溶性成分。

3.1 湿凝胶沥滤

最有效的沥滤操作是湿凝胶沥滤,即模型浸渍硫化配合胶乳并待沉积物形成致密的凝胶后,一起浸入流动的40~60℃温水中浸泡一定时间。胶膜厚度不超过0.5 mm,沥滤时间为5~10 min;胶膜厚度增大,沥滤时间适当延长;胶膜厚度达到2.0 mm后,沥滤时间为15~40 min。

3.2 干胶膜沥滤

受工艺条件限制,不能保证充足时间的湿凝胶沥滤,可以进行干胶膜沥滤。对于已干燥的天然胶乳制品的沥滤,要达到相同的沥滤效果,沥滤时间则应大幅延长。如胶膜厚度不超过0.5 mm,在温水中的沥滤时间为8 h,或在0.03~0.05份浓盐酸(质量分数为0.35)和100份水配制而成的稀盐酸中沥滤2~4 h;胶膜厚度大于1.0 mm后,在温水中的沥滤时间为14 h,或在0.05~0.1份浓盐酸(质量分数为0.35)和100份水配制而成的稀盐酸中沥滤2~4 h^[9]。

3.3 医用制品的沥滤

天然胶乳制品中的检查手套、医用手套、气囊导尿管、男用导尿套、T型胆管引流管和菌状(梅花)头导尿管等属于医疗器械产品,充分的沥滤可以降低天然胶乳医疗制品中水溶性致敏蛋白质^[10]和亚硝胺含量^[11],减少反复使用这些制品的人员出现过敏症状和健康问题的风险,也可以有效避

免天然胶乳气囊导尿管在患者体内留置对尿道粘膜组织产生的刺激^[12]。结合生产工艺,天然胶乳医用制品可以进行湿凝胶沥滤和干胶膜沥滤,甚至进行水煮硫化,确保最大限度地除去制品中的钙盐和其他水溶性成分。

4 凝固剂体系在天然胶乳制品中的应用和改进

4.1 清凝固剂体系

4.1.1 应用

清凝固剂体系广泛应用于浸渍法工艺生产的天然胶乳检查手套、医用手套、家用手套、工业手套、指套、玩具气球、男用导尿套、医用导管配套的各种气囊、脚后跟套和其他胶膜厚度在0.5 mm以下的胶乳制品等。对于多次浸渍凝固剂体系和硫化配合胶乳的天然胶乳气囊导管,为避免多次浸渍导致的胶膜分层,其非首层凝固剂体系适合采用清凝固剂体系。几种天然胶乳制品清凝固剂体系配方^[2,4,13]见表1。

表1 几种天然胶乳制品清凝固剂体系配方 份

组 分	医用 手套	家用 手套	玩具 气球	气囊导尿管 (终层凝固剂体系)
氯化钙	11	35	20	0
硝酸钙	0	0	0	15
淀粉	0.5	1.0	0	0
桃胶	0.5	0.5	0	0
苯酚	0.1	0.1	0	0
平平加O	0	0.015	0	0
酒精	0	0	60	0
异丙醇	0	0	0	66
水	87.9	63.385	20	19
合计	100	100	100	100

“氯化钙(硝酸钙)+淀粉+桃胶(甘油)+防腐剂+水”是一种常用的清凝固剂体系。氯化钙(硝酸钙)的质量分数视天然胶乳制品厚度而调整,并随着厚度的增大而增大。用淀粉作附型剂,要经过糊化并配合适量的桃胶或甘油使用。糊化是将淀粉用适量的水调配成粉水后加入氯化钙(硝酸钙)水溶液中,然后加入桃胶,直接通入蒸汽加热至90~95℃至凝固剂体系变透明状态,冷却过滤后再加入甘油和防腐剂。若用羧甲基纤维素或甲基纤维素作附型剂,可省去糊化和防腐操作,只需将羧甲基纤维素或甲基纤维素在水中充分溶解,再加入氯化钙(硝酸钙)水溶液中,视工艺的需要添加湿润剂。

4.1.2 改进

天然胶乳检查手套和医用手套等随着生产线自动化程度的提高,为了配合自动脱模机实现自动脱模,其凝固剂体系需要在传统的清凝固剂体系“氯化钙(硝酸钙)+淀粉+桃胶(甘油)+防腐剂+水”基础上加入氧化镁或轻质碳酸钙等粉状内隔离剂,生产线凝固剂体系浸渍槽配置循环搅拌装置,但此举增加了产品的针孔率,会降低产品质量。

由马来西亚开发的一种由硬脂酸盐和表面活性剂等组成的水性内隔离剂(用量为凝固剂质量的0.3%~0.4%),凝固剂体系搅拌均匀后,生产线凝固剂体系浸渍槽无需配置循环搅拌装置,可以满足高效联动生产线配合使用自动脱模机以实现自动脱模,且不增加产品针孔率,可以大幅提高天然胶乳制品的质量和生产效率。

天然胶乳气囊导尿管在制备工艺上至少经过3次凝固剂体系浸渍^[14]和多次硫化配合胶乳浸渍,为避免多次浸渍出现分层现象和不锈钢模型腐蚀生锈,其非首层凝固剂体系适合采用硝酸钙清凝固剂体系。

虽然酒精凝固剂不经济而且易燃,但由于酒精的挥发性可以减少其流动性,用其作凝固剂溶剂生产的天然胶乳制品往往可以省去翻板和凝固剂干燥工序^[14]。用“硝酸钙+异丙醇+水”代替“硝酸钙+轻型附型剂+水”作为天然胶乳气囊导尿管的非首层凝固剂体系,可有效提高气囊导尿管的质量水平。

4.2 陶土凝固剂体系

4.2.1 应用

厚度超过0.5 mm的天然胶乳制品,若用清凝固剂体系,需要延长浸渍硫化配合胶乳的时间,或反复浸渍凝固剂体系和硫化配合胶乳,而应用浸渍陶土凝固剂体系可使工艺简化。与相同钙含量的清凝固剂体系相比,陶土凝固剂体系中的陶土、轻质碳酸钙、膨润土和高岭土等附型剂使凝固体系的模型附着量明显增大,凝固能力增强,从而缩短浸渍硫化配合胶乳的时间。如天然胶乳制造的气象气球、厚型工业手套、T型胆管引流管、梅花(菌状)头导尿管、滴管吸头、健身用厚型环型圈和阻力带以及气囊医用导管首层凝胶等均适合采用

陶土凝固剂体系。几种天然胶乳制品陶土凝固剂体系配方^[4,13]见表2。

表2 几种天然胶乳制品陶土凝固剂体系配方 份

组 分	气象气球	T型胆管 引流管	1.4 mm 环形圈	气囊导尿管 (首层凝固剂体系)
氯化钙	24	0	0	0
硝酸钙	0	25	30	20
陶土	32	36	0	0
轻质碳酸钙	0	0	0	6
膨润土	0	0	14	
正丁醇	0.5	0.5	0	0
甲基纤维素	0	0	0	0.5
异丙醇	0	0	0	60
水	43.5	38.5	56	13.5
合计	100	100	100	100

对陶土凝固剂体系,若附型剂用陶土,将氯化钙或硝酸钙溶液与陶土混合,经过研磨、过滤后使用。若用轻质碳酸钙作附型剂,将轻质碳酸钙、氯化钙或硝酸钙溶液加入搅拌罐中,充分搅拌均匀后过滤使用,但凝固剂体系浸渍槽必须配套循环搅拌装置,使轻质碳酸钙分散均匀。用膨润土作附型剂,将膨润土均匀投放在水中保持搅拌,膨润土完全湿润膨胀后再加入氯化钙或硝酸钙,搅拌均匀后过滤使用。

4.2.2 改进

用凝固剂浸渍法生产厚型天然胶乳制品,若仅从附型角度来说,“氯化钙(硝酸钙)+陶土+水”凝固剂体系的附着力大,浸渍硫化配合胶乳后凝胶质量好,至今也广泛应用于部分厚型天然胶乳制品生产中。

对于规模化生产的天然胶乳气囊导尿管,“硝酸钙+陶土+水”凝固剂体系作首层凝固剂体系,存在半成品管腔中的陶土难以清洗干净,或清洗出的陶土对环境污染严重,行业逐步用“硝酸钙+轻质碳酸钙+水”凝固剂体系来代替。轻质碳酸钙比陶土容易清洗,即使在导尿管半成品管腔内有残留的碳酸钙,在导尿管的氯化处理工序中也会与盐酸反应掉,减轻导尿管半成品清洗对环境的污染^[11]。但“硝酸钙+轻质碳酸钙+水”凝固剂体系对模型附着力比“硝酸钙+陶土+水”凝固剂体系小,需进行改进。经过试验,用“硝酸钙+轻质碳酸钙+异丙醇+甲基纤维素+水”凝固剂体系代替“硝酸钙+轻质碳酸钙+水”凝固剂体系作胶乳气囊导尿管

的首层凝固剂体系,可增大凝固剂体系对模型附着力,减小硝酸钙和轻质碳酸钙含量,在确保产品质量的同时,降低导尿管对患者尿道粘膜产生刺激的风险和减轻产品清洗对环境的污染^[14]。

用膨润土代替陶土作凝固剂体系附型剂生产普通厚型天然胶乳制品,可以减少制品清洗对环境的污染,且凝固剂体系对模型附着力比陶土作凝固剂体系附型剂减小而凝固能力不减小,缺点是膨润土的价格比陶土昂贵。

5 结语

(1)凝固剂浸渍法广泛应用于天然胶乳制品生产,随着工艺和技术的发展,适用于天然胶乳制品凝固剂体系中的新材料不断涌现,应用新材料对凝固剂体系的改进应有利于提高天然胶乳制品的质量和生产效率,减少天然胶乳制品清洗时对环境的污染。

(2)采用多价金属盐凝固剂浸渍法生产天然胶乳制品,应经过沥滤以除去其中的凝固剂和水溶性成分。天然胶乳制品湿凝胶沥滤比干胶膜沥滤效率高且效果更好。

(3)充分的沥滤可以确保天然胶乳制品的性能优良,是有效地避免天然胶乳医用制品对患者产生过敏症状和刺激等健康风险的重要工艺措施。

参考文献:

- [1] 罗明超,廖小雪,赵艳芳,等.天然胶乳共混改性的研究进展[J].橡胶工业,2012,59(11):693-697.
- [2] 袁子成.胶乳制品工艺学[M].北京:农业出版社,1991:6,27-28,70.
- [3] K. O. 卡尔弗特.聚合物胶乳及其应用[M].北京:中国橡胶工业协会乳胶协会,1988:109.
- [4] 胡一麒,张国强.胶乳制品加工基础[M].北京:化学工业出版社,1986:211-212,229,238.
- [5] 甘金生.话题四:相关产品橡胶使用现状及展望(三)中国乳胶制品橡胶使用情况及展望[J].中国橡胶,2007,23(20):12-15.
- [6] 胡又牧,魏邦柱.胶乳应用技术[M].北京:化学工业出版社,1990:236.
- [7] 蔡汉海.附型剂对凝固剂粘度及手套均匀度的影响[J].广东橡胶,1992(1):34-37,41.
- [8] 许铁.胶乳制品生产中凝固剂的湿润对产品质量的影响[J].热带农业工程,2000(3):26-28.
- [9] 魏邦柱.胶乳乳液应用技术[M].北京:化学工业出版社,2003:622,642-644.
- [10] Ng K P, Yip E, Mok K L. Production of Natural Rubber Latex Gloves with Low Extractable Protein Content: Some Practical Recommendation[J]. Journal of Natural Rubber Research, 1994, 9(2):87.
- [11] Gorton A D T, McSweeney G P, Tidd B K. Formulating Natural Rubber to Meet Regulatory Nitrosamine Limits[J]. NR Technology, 1987, 18(1):1.
- [12] 李志锋.乳胶气囊导尿管国内生产概况[J].特种橡胶制品,2013,34(1):75-80.
- [13] 李志锋,吕明哲,杨子明,等.天然胶乳气囊导尿管凝固剂体系改进研究[J].橡胶工业,2019,66(5):366-371.
- [14] 李志锋,杨子明,李普旺.胶乳三腔双囊前列腺摘除导尿管的研究[J].特种橡胶制品,2017,38(6):30-34.

收稿日期:2019-11-12

Coagulant Impregnation Method and Application and Improvement of Coagulant System of Natural Latex Products

LI Zhifeng^{1,2}, LYU Mingzhe^{1,2}, YANG Ziming^{1,2}, LI Puwang^{1,2}

(1. Agricultural Product Processing Research Institute of Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Zhanjiang 524001, China; 2. Key Laboratory of Tropical Crop Products Processing of Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Zhanjiang 524001)

Abstract: The coagulant impregnation method, coagulant system and its formula for natural latex products were summarized, the leaching process of coagulation was discussed, and the application and improvement of clear coagulant system and clay coagulant system in natural latex products were introduced. With the progress of process and technology, the application of new materials to improve the coagulant system of natural latex products was effective to improve the product quality and production efficiency, and reduce the environmental pollution caused by product cleaning. Full leaching was an important technological measure to ensure the quality of natural latex products and safety for medical applications.

Key words: natural latex products; impregnation; coagulant; leaching; improvement