

一次性天然胶乳手套的过敏性问题及解决措施

赵 科

(华东理工大学 聚合物加工研究室,上海 200237)

摘要:介绍一次性天然胶乳手套引起人体过敏的原因及解决措施。天然胶乳手套的过敏源是残留的可溶性蛋白质和化学药品(加工时加入)。解决措施有:采用酶分解蛋白质和离心洗涤法降低天然胶乳蛋白质含量;通过改进沥滤工艺、增加热水洗涤次数、使蛋白质变性来降低成型手套的可溶性蛋白质含量;用聚氨酯胶乳、丁腈胶乳、氯丁胶乳、PVC 和 PP 等合成高分子材料手套作替代品,其中合成胶乳手套最有前途。

关键词:天然乳胶手套;一次性手套;合成高分子材料手套;过敏性;蛋白质

中图分类号:TQ337+.1;TQ336.6/7 **文献标识码:**B **文章编号:**1000-890X(2004)11-0679-03

由于天然胶乳制品具有不可替代的优点,近年来其应用得到了空前的发展^[1]。但与此同时,天然乳胶制品的一些问题也逐渐暴露出来,其中一次性天然胶乳手套的人体过敏性问题在最近几年更显突出,为此,美国部分州已通过立法,准备限制一次性天然胶乳手套的使用;许多国家也正在制定限制一次性天然胶乳手套使用的时间表,这对一次性天然胶乳手套的生产冲击很大。因此,解决一次性天然胶乳手套的过敏性问题已成为胶乳手套行业的重点课题。

1 过敏性问题

一次性天然胶乳手套直接与人体接触,频繁使用者,如医护人员和医疗检查人员的过敏性问题显得比较突出,并且不同人种对天然胶乳手套的过敏程度不同,相对而言,白种人对天然胶乳手套的过敏更严重^[2]。天然胶乳手套的过敏源一是残留的可溶性蛋白质,二是残留的化学药品(加工时加入)。

天然胶乳的主要成分是橡胶烃和水,蛋白质的质量分数为 0.01~0.02。这些蛋白质约有 20%分布在胶粒表面,是胶粒保护层的重要物质;65%溶于乳清;其余以黄色固体粒子形态存在^[3]。天然胶乳手套一般采用离子沉积法中的浸渍工艺

生产,工艺过程^[3]为:模型清洗、烘干→浸凝固剂→干燥→浸胶乳(预乳化)→沥滤→卷边→干燥→热水洗涤→浸隔离剂→脱模→硫化→离心甩水→干燥→检验→包装→入库。研究^[4,5]表明,天然胶乳手套所含的蛋白质主要为牢固结合在胶粒中的蛋白质和乳清中的蛋白质;在手套制造过程中,蛋白质会向手套内表面迁移,成品手套内的绝大部分可溶性蛋白质分布在手套内表面,这些可溶性蛋白质中至少有 4 种可溶性多肽会引起人体过敏反应^[6]。

另一个过敏源是手套中残留的化学药品,如稳定剂乙醛及促进剂四甲基秋兰姆、氨基甲酸酯等^[7]。

由于可溶性蛋白质是天然胶乳手套主要的过敏源,因此解决天然胶乳手套过敏性问题的主要措施是降低手套中可溶性蛋白质含量和用不含蛋白质的合成高分子材料手套作天然胶乳手套的替代品。

2 解决措施

2.1 降低蛋白质含量和蛋白质变性

2.1.1 降低蛋白质含量

降低天然胶乳手套蛋白质含量一是降低天然胶乳中蛋白质含量,二是降低成型手套中蛋白质含量。

研究^[8]得出,天然胶乳制品中残留的可溶性蛋白质质量分数小于 110×10^{-6} 时,制品基本不

作者简介:赵科(1963-),男,湖南邵阳人,华东理工大学副教授,博士后,从事高分子材料合成的研究。

会引起人体过敏。而目前采用离心浓缩法生产的天然胶乳的残留可溶性蛋白质质量分数远大于 110×10^{-6} , 因此天然胶乳手套引起的过敏性问题十分普遍。降低天然胶乳蛋白质含量的主要方法是用酶分解蛋白质, 使胶乳的可溶性蛋白质质量分数小于 110×10^{-6} 。但在天然胶乳中, 蛋白质起稳定剂的作用, 蛋白质含量降低会影响天然胶乳的稳定性, 因此应另加稳定剂来保证天然胶乳的稳定性^[9~11]。另外, 用多次离心洗涤法纯化胶乳, 也是降低胶乳蛋白质含量的有效方法。

降低成型手套蛋白质含量是在手套生产过程中, 在沥滤和(或)半成品手套的洗涤阶段, 通过改进沥滤工艺(如湿凝胶沥滤与干胶膜沥滤结合或沥滤与超声波技术配合)和(或)增加洗涤次数来降低手套的可溶性蛋白质含量^[12,13], 但这种方法会大幅度提高生产成本^[14,15]。

2.1.2 蛋白质变性

蛋白质变性是使可溶性蛋白质失去水溶性而不再导致人体产生过敏性反应。蛋白质变性的方法有天然胶乳手套表面的氯化处理^[16,17]和二次浸渍处理。

氯化处理的原理是: 氯气与蛋白质反应, 可溶性蛋白质变性后失去水溶性; 同时, 氯气与天然胶乳产生交联和环化反应, 在手套表面形成阻止蛋白质迁移的屏蔽层。

二次浸渍处理的原理是: 天然胶乳手套表面形成二次浸渍涂层, 该涂层与天然胶乳产生化学结合, 使可溶性蛋白质变性而失去水溶性, 同时蛋白质被涂层阻隔不与人体接触。这种方法工艺复杂, 成本较高。

在保持天然胶乳手套使用性能的基础上对天然胶乳和天然胶乳手套进行处理, 可以在一定程度上降低天然胶乳手套的可溶性蛋白质含量, 减轻蛋白质引起的人体过敏程度。但手套中仍然含有一定量的蛋白质, 不能够从根本上解决蛋白质引起的过敏问题。

2.2 采用替代品

2.2.1 替代品

解决天然胶乳手套过敏性问题的根本方法是用不含蛋白质的合成高分子材料手套作替代品。目前, 生产技术已较为成熟的合成高分子材料手

套有聚氨酯胶乳手套、丁腈胶乳手套、氯丁胶乳手套、PVC手套和PP手套。

(1) 聚氨酯胶乳手套: 用聚氨酯胶乳作原料, 以浸渍成型法生产。这种手套强度高、弹性和手感好、穿戴较舒服, 其性能与天然胶乳手套接近。但这种手套价格高、燃烧时产生的氰化物毒性大, 使用也受到限制。

(2) 丁腈胶乳和氯丁胶乳手套: 用丁腈胶乳和氯丁胶乳作原料, 以浸渍成型法生产。这两种手套价格适中、强度高、延伸率大、手感较好、使用性能优, 是天然胶乳手套比较理想的替代产品, 已在医疗行业中广泛应用。要注意的是, 应严格控制手套中残留的有毒丙烯腈和氯丁二烯含量。这两种手套也有过敏性问题, 但不严重。

(3) PVC手套: 将PVC(树脂)、溶剂和增塑剂(使手套具有一定的延伸性)配制成溶液, 用浸渍成型法生产。这种手套价格较低、强度较大, 但延伸率较小、手感较差、穿戴不舒服。由于这种手套仍会引起部分人群产生过敏性反应、添加的增塑剂有致癌作用、燃烧时产生的氯化物会污染环境, 因此欧洲、美国等正在制定限制其生产和使用的法律。

(4) PP手套: 以PP薄膜为原料, 用热融方式生产。这种手套价格低廉, 但强度低、延伸率小、手感不好, 一般仅用于日常生活和普通工作中, 在医疗手术和医学检查中的应用十分有限。这种手套突出的优点是没有过敏性问题, 是一种绝对安全的手套。

在一次性天然胶乳手套替代品中, 合成胶乳手套是最有前途的产品, 主要原因是: ①合成胶乳手套的生产工艺与天然胶乳手套的生产工艺相似, 完全可以利用天然胶乳手套的生产线生产; ②胶乳的介质为水, 手套生产产生的污染物少; ③胶乳聚合的生产工艺参数和配方调节范围较宽, 适应特殊用途手套的生产; ④产品的手感和使用性能好。但合成胶乳手套的生产技术复杂, 生产工艺包括专用胶乳聚合和手套成型, 生产投资较大。

2.2.2 技术进展

近年来在我国申请的有关合成高分子材料手套的专利技术有: 羧基化开链脂肪族二烯/丙烯

腈/(甲基)丙烯酸酯三元共聚物胶乳的合成及手套成型^[18];用聚氨酯水分散体二次浸渍制造涂层手套^[19,20];用聚合物水溶液进行二次浸渍制造无粉手套^[21];用氯丁二烯共聚物制造无粉医用手套^[22];用两种增塑剂增塑的聚丙烯酸酯制造手套^[23]。

采用含有二烯单元结构的多元共聚物胶乳制造的手套舒适性和柔软性较好、强度较高、延伸率较大,但多元共聚物胶乳的合成技术难度较大。用聚氨酯水分散体二次浸渍制作的无粉或低过敏涂层(厚度较小)手套价格不很高,但二次浸渍的生产工艺复杂,生产线较长。

3 结语

解决一次性天然胶乳手套引起的人体过敏问题的根本方法是用不含蛋白质的合成高分子材料手套作替代品。生产技术已较为成熟的合成高分子材料手套有聚氨酯胶乳手套、丁腈胶乳手套、氯丁胶乳手套、PVC 手套和 PP 手套,但与天然胶乳手套相比,这些手套的使用性能还存在一定差距。

合成胶乳手套是天然胶乳手套最有前途的替代品,但其成品手套中残留的单体、乳化剂及其它添加剂也可能引起人体过敏或造成危害。因此,一次性天然胶乳手套的替代是一个反复和复杂的过程,一次性手套的人体过敏性问题不可能在短时间内彻底解决。

参考文献:

- [1] 席 莺,李旭祥. 国内外胶乳行业发展现状[J]. 石化技术与应用,2001,19(1):47-49.
- [2] Anon. 关于天然胶乳替代产品的安全性问题[J]. 唐翠芳译. 天津橡胶,2002(1):43-44.
- [3] 袁子成. 胶乳制品工艺学[M]. 北京:中国农业出版社,1993. 86-111.
- [4] Hasma H. Proteins of natural rubber latex concentrate[J]. Journal of Natural Rubber Research,1992,7(2):102-112.
- [5] Bahri A R S, Hamzsh S, Ghazaly H M, *et al.* Latex allergy studies: Location of soluble proteins in latex examination gloves[J]. Journal of Natural Rubber Research,1993,8(4):299-307.
- [6] Morales C, Basomba A, Carreira J, *et al.* Anaphylaxis produced by rubber glove contact; Case reports and identification of the antigens involved[J]. Clin. Exp. Allergy, 1989, 19(3):425-430.
- [7] WACO. Latex allergy[J]. Occupational Health & Safety,

- 1999,68(4):62-65.
- [8] Azizan M R, Shahnz M, Hasma H, *et al.* Latex protein allergy: A prevalence study of factory workers[J]. Journal of Natural Rubber Research,1996,11(4):240-246.
- [9] Rajammal G, Thomas E V. Preparation and properties of deproteinized natural rubber produced using indigenous enzymic formulations[J]. Rubber Board Bulletin,1978,15(3-4):45-49.
- [10] Yapa P A J, Lionel W A. Enzyme deproteinization of Hevea latex 3. Clonal suitability for papain treatment[J]. Journal of the Rubber Research Institute of Sri Lanka,1979,56(1):41-47.
- [11] Yapa P A J. Manufacture of low protein natural rubber (LP-NR) by pineapple juice (or bromelain) treatment of Hevea latex[J]. Bulletin of the Rubber Research Institute of Sri Lanka,1995,35(1):1-4.
- [12] Ng K P, Yip E, Mok K L. Production of natural rubber latex gloves with low extractable protein content; Some practical recommendations[J]. Journal of Natural Rubber Research,1994,9(2):87-95.
- [13] Eng A H. Reduction of extractable proteins in natural rubber latex films[A]. The Korean Institute of Rubber Industry. Proceedings of International Rubber Conference[C]. Seoul: The Korean Institute of Rubber Industry,1999. 728-731.
- [14] 何映平,张炼辉. 低蛋白质天然胶乳的研究进展[J]. 橡胶工业,2002,49(7):438-440.
- [15] 卢 光. 天然胶乳手套蛋白质过敏症问题及对策[J]. 橡胶工业,2001,48(4):235-238.
- [16] Elizabeth K I, Peethambaran N R, Rajammal G, *et al.* Treatment of examination gloves for reducing extractable protein content[J]. Indian Journal of Natural Rubber Research,1996,9(1):66-77.
- [17] Aziz N A A. Formulations for heat resistant chlorinated natural rubber latex films[J]. Journal of Natural Rubber Research,1994,9(2):109-120.
- [18] 来希霍尔德化学股份有限公司. 具有改进的套囊性能的乳胶手套[P]. 中国专利:CN 1 061 517A,1992-06-03.
- [19] 韦特科公司. 胶乳橡胶手套用低过敏涂层组合物[P]. 中国专利:CN 1 144 813A,1997-03-12.
- [20] 忠诚保健有限公司. 带有用硅氧烷浸过的聚氨酯内涂层的无粉手套[P]. 中国专利:CN 1 287 497A,2001-03-14.
- [21] 徐锦顺. 一种无尘胶塑手套及其制造方法[P]. 中国专利:CN 1 147 444A,1997-04-01.
- [22] 忠诚保健有限公司. 由氯丁二烯共聚物制得的极好的无粉医用手套及其制造方法[P]. 中国专利:CN 1 256 702A,2000-06-14.
- [23] 矢野泰三,菊野信江,上海翔茂企业有限公司. 丙烯酸类树脂手套[P]. 中国专利:CN 1 378 906A,2002-11-13.