

弱酸类芦荟乳胶手套用涂覆液的研制

陈 超, 王晓钧, 张 勇

(南京工业大学 材料科学与工程学院, 江苏 南京 210009)

摘要: 研究以天然芦荟液、弱酸及其弱酸盐为主要成分的弱酸性涂覆液的制备方法及其性质, 并将其用于乳胶手套表面的涂覆。结果表明, 在以芦荟液为基体的涂覆液中, 弱酸和弱酸盐的质量分数均为 0.5 时, 加入质量分数为 0.005 的高粘性助剂 A 和质量分数为 0.003 的磷酸盐类助剂 B, 可以得到表面无斑迹、表面 pH 值为 4.6~4.8 的弱酸类芦荟乳胶手套。

关键词: 乳胶手套; 天然芦荟液; 弱酸性; pH 值; 涂覆液

中图分类号: TQ331.2; TQ336.6; TQ330.38⁺7 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-890X(2004)12-0728-05

检查手套是一种薄型、随用即弃的一次性手套, 已经得到广泛使用。目前一次性乳胶检查手套存在着手套残留润滑粉末、乳胶过敏和手套漏损等方面的问题^[1,2], 因此乳胶手套的表面处理技术引起了国内外的重视, 一些新的表面处理技术纷纷出现, 例如将聚合物涂覆在手套表面并进行处理使之成膜, 牢固地结合在橡胶基体上, 起润滑和隔离作用^[3]。澳大利亚 Ansell 公司开发的无粉、低蛋白质医用手套采用了新型黄原酸盐类促进剂和低过敏胶乳, 并在普通乳胶手套内表层涂敷水基聚氨酯涂层, 使手套具有较好的潮湿时的穿戴性, 而且用经改进的凝固剂提供光滑表层和良好的胶膜均匀性^[4]。

国内主要采用氯化反应对乳胶手套表面进行处理, 一般在水中混合高浓度的漂白粉和盐酸, 由此产生氯, 从而实现手套的表面氯化, 生产无粉、表面光滑手套^[5]。目前, 国内已经成功研制出滑爽级别达到 5 级的乳胶手套, 它是在普通乳胶手套表面涂覆改性聚乙烯和改性水基聚氨酯为主体材料的新型复合润滑涂层, 使乳胶手套的光滑性能最佳^[6]。

采用新型表面处理技术的乳胶手套产品仅仅起隔离作用, 而既能隔离手与外界的接触, 又能对手部皮肤起保养功能的手套产品还未出现, 国内也没有这方面的研究。健康的皮肤表面呈弱酸性

(pH 值为 4.5~6.5), 既有中和弱碱的作用, 又不利于细菌大量繁殖, 对微生物有防御作用。从医学的角度出发, 应减少皮肤与乳胶的直接接触, 保持人体手部皮肤始终处于弱酸性的健康状态。弱酸性化妆品及芦荟制品已经步入市场化。本工作在以芦荟为基体的基础上, 研究了以芦荟液/弱酸缓冲溶液为主要成分的弱酸类芦荟乳胶手套涂覆液的制备及其影响因素。

1 实验

1.1 主要原材料

天然芦荟液, 质量分数为 0.25, 张家港大裕橡胶制品有限公司提供。柠檬酸, 食品级, 相对分子质量为 192, 熔点为 153℃, 无色结晶或白色晶状粉末, 无光学活性和压电效应; 柠檬酸二钠, 食品级, 相对分子质量为 236, 白色结晶或粉末, 南通飞宇精细化学品厂产品。乳酸, 食品级, 相对分子质量为 90, 常温下为无色液体, 极易溶解于水及与水能混溶的有机溶剂, 不溶于其它有机溶剂; 乳酸钙, 食品级, 相对分子质量为 218, 白色至奶白色结晶粉末或颗粒, 溶于水, 易溶于热水, 不溶于乙醇, 普拉克(中国)公司产品。酒石酸, 食品级, 相对分子质量为 150, 无色结晶或白色结晶, 在空气中稳定, 可溶于水; 酒石酸钠, 食品级, 相对分子质量为 230, 无色结晶或白色结晶粉末, 易溶于水, 水溶液呈弱碱性, 不溶于乙醇, 上海实验试剂有限公司产品。添加剂 A, 高粘性高分子试剂;

添加剂 B,由烷基苯磺化得到的磺酸盐类试剂,实验室自制。

1.2 涂覆液的制备

- (1)确定涂覆液中弱酸与弱酸盐的配比(质量比)分别为 1 : 1,2 : 1 和 1 : 2,不同配比缓冲溶液中弱酸的加入量分别为 0.1,0.5 和 1.0 g,共得到 27 组缓冲溶液(见表 1)。
- (2)将弱酸与弱酸盐缓冲溶液用天然芦荟液进行稀释并搅拌均匀,再加入添加剂 A 和 B,即得到涂覆液。

表 1 缓冲溶液的配置 g

编号	弱酸+弱酸盐	编号	弱酸+弱酸盐
A1	0.1+0.1	B6	1.0+0.5
A2	0.5+0.5	B7	0.1+0.2
A3	1.0+1.0	B8	0.5+1.0
A4	0.1+0.05	B9	1.0+2.0
A5	0.5+0.25	C1	0.1+0.1
A6	1.0+0.5	C2	0.5+0.5
A7	0.1+0.2	C3	1.0+1.0
A8	0.5+1.0	C4	0.1+0.05
A9	1.0+2.0	C5	0.5+0.25
B1	0.1+0.1	C6	1.0+0.5
B2	0.5+0.5	C7	0.1+0.2
B3	1.0+1.0	C8	0.5+1.0
B4	0.1+0.05	C9	1.0+2.0
B5	0.5+0.25		

注:A1~A9 为柠檬酸+柠檬酸二钠;B1~B9 为乳酸+乳酸钙;C1~C9 为酒石酸+酒石酸钠。

1.3 弱酸类芦荟乳胶手套的制备

制备弱酸类芦荟乳胶手套的工艺流程为:模具清洗→模具干燥→浸凝固剂→凝固剂干燥→浸天然胶乳→沥滤或干燥→涂色、卷边→胶膜干燥→浸隔离剂粉水→脱模→水硫化→表面处理→浸渍涂覆液→干燥→成品检查→配副、包装。

1.4 成品外观质量检验和表面 pH 值测定

成品外观质量检验方法为:将手套内部吹入气体使乳胶手套表层充分展开,其表面用灯光均匀照射,翻转手套,仔细观察手套指部和掌部的表面现象,忽略乳胶手套本身的表面缺陷,记录其表面光泽及斑迹。

表面 pH 值的测定:目前国内外还没有测定固体表面 pH 值的标准,美国采用表面 pH 计来测定固体表面 pH 值,即在固体表面滴上 0.02

mL 蒸馏水,用表面 pH 计探头在蒸馏水滴处 $\Phi 1.5\text{ cm}$ 范围内测定该处 pH 值。采用近似原理,本试验采用精密 pH 试纸来测定乳胶手套表面 pH 值,多点测定,取平均值。

2 结果与讨论

表面表观现象及表面 pH 值都是弱酸类芦荟乳胶手套内表层性能的重要指标。弱酸类芦荟乳胶手套的性能与涂覆液的组成原料(包括原料配比)及助剂的选择有关。

2.1 弱酸涂覆液的选择

采用 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠溶液对 27 组缓冲溶液进行滴定,研究其抗碱性能,结果见图 1~9 和表 2~4。

从图 1~9 和表 2~4 可以看出,在以 0.1~1.0 g 弱酸为基准的缓冲溶液中,以 0.1 g 弱酸为基准的缓冲溶液的抗碱量不大,均小于 25 mL;以 0.5 g 弱酸为基准的缓冲溶液的抗碱量均大于 45

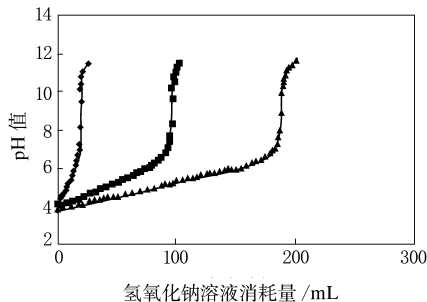


图 1 柠檬酸与柠檬酸二钠质量比为 1 : 1 的缓冲溶液抗碱性能
◆—A1;■—A2;▲—A3。

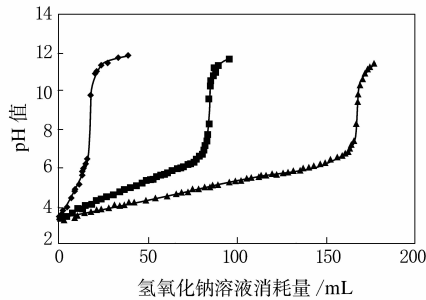


图 2 柠檬酸与柠檬酸二钠质量比为 2 : 1 的缓冲溶液抗碱性能
◆—A4;■—A5;▲—A6。

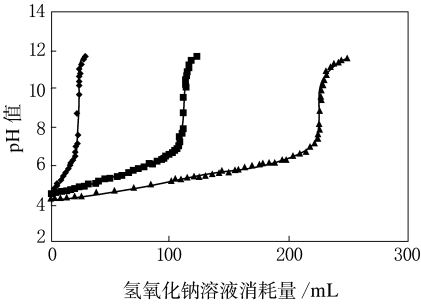


图 3 柠檬酸与柠檬酸钠质量比为 1 : 2 的缓冲溶液抗碱性能
◆—A7; ■—A8; ▲—A9。

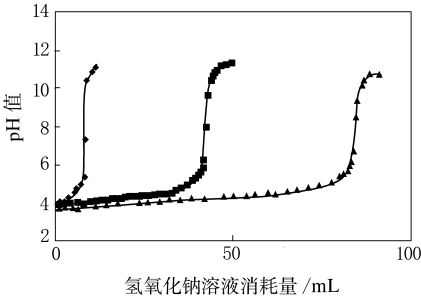


图 4 乳酸与乳酸钙质量比为 1 : 1 的缓冲溶液抗碱性能
◆—B1; ■—B2; ▲—B3。

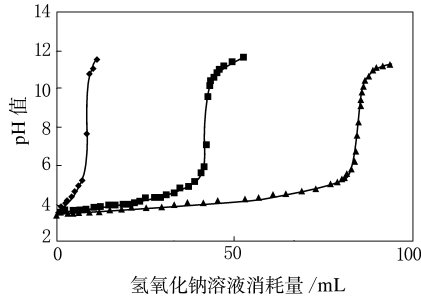


图 5 乳酸与乳酸钙质量比为 2 : 1 的缓冲溶液抗碱性能
◆—B4; ■—B5; ▲—B6。

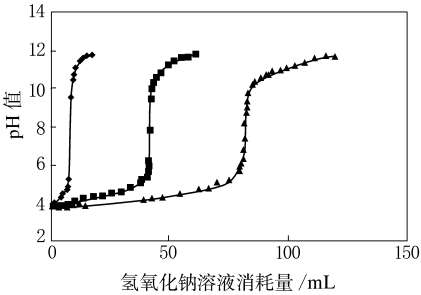


图 6 乳酸与乳酸钙质量比为 1 : 2 的缓冲溶液抗碱性能
◆—B7; ■—B8; ▲—B9。

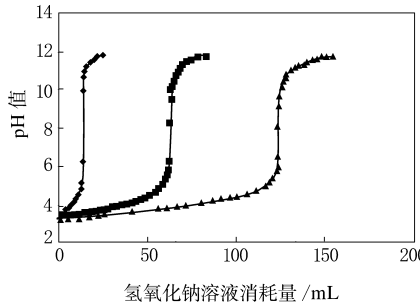


图 7 酒石酸与酒石酸钠质量比为 1 : 1 的缓冲溶液抗碱性能
◆—C1; ■—C2; ▲—C3。

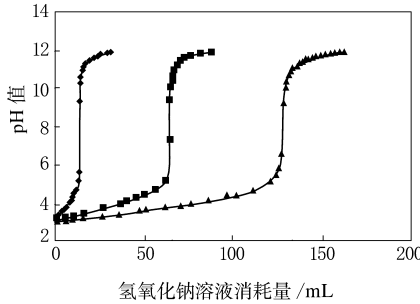


图 8 酒石酸与酒石酸钠质量比为 2 : 1 的缓冲溶液抗碱性能
◆—C4; ■—C5; ▲—C6。

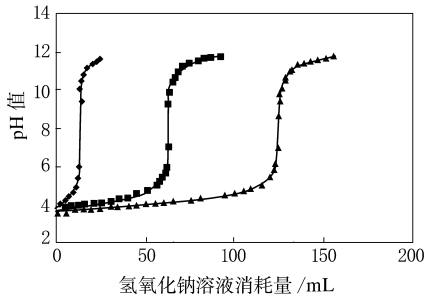


图 9 酒石酸与酒石酸钠质量比为 1 : 2 的缓冲溶液抗碱性能
◆—C7; ■—C8; ▲—C9。

mL 而小于 120 mL;以 1.0 g 弱酸为基准的缓冲溶液的抗碱量均大于 85 mL 而小于 230 mL。考虑到原料消耗及生产费用,在保证有足够适用于生产的缓冲区间的前提下,选择以 0.5 g 弱酸为基准的缓冲溶液进行后续试验。从表 4 可以看出,弱酸与弱酸盐之比为 2 : 1 的缓冲溶液的缓冲区间最为平稳,缓冲区内 pH 值变化不大;弱酸与弱酸盐之比为 1 : 2 的缓冲溶液的缓冲区间最不平稳,缓冲区内 pH 值变化较大;弱酸与弱酸盐之比

表 2 缓冲溶液 pH 值

弱酸与弱酸盐质量比	柠檬酸加入量/g			乳酸加入量/g			酒石酸加入量/g		
	0.1	0.5	1.0	0.1	0.5	1.0	0.1	0.5	1.0
2∶1	4.36	4.26	4.09	4.09	4.06	3.88	3.85	3.76	3.67
1∶1	3.83	3.88	3.90	3.70	3.70	3.65	3.43	3.37	3.33
1∶2	3.26	3.39	3.36	3.50	3.45	3.39	3.12	3.07	3.00

表 3 缓冲溶液抗碱量 mL

弱酸与弱酸盐质量比	柠檬酸加入量/g			乳酸加入量/g			酒石酸加入量/g		
	0.1	0.5	1.0	0.1	0.5	1.0	0.1	0.5	1.0
2∶1	25	120	230	10	45	85	15	45	90
1∶1	20	100	190	10	45	90	10	45	90
1∶2	20	85	170	10	45	85	15	45	90

表 4 缓冲溶液缓冲区内 pH 值变化

弱酸与弱酸盐质量比	柠檬酸加入量/g			乳酸加入量/g			酒石酸加入量/g		
	0.1	0.5	1.0	0.1	0.5	1.0	0.1	0.5	1.0
2∶1	4.3~7.5	4.2~7.5	4.1~7.5	4.1~8.0	4.0~8.0	3.9~8.0	3.9~8.0	3.8~8.0	3.7~8.0
1∶1	3.8~7.5	3.8~7.5	3.9~7.5	3.7~8.0	3.7~8.0	3.7~8.0	3.4~8.0	3.4~8.0	3.3~8.0
1∶2	3.3~7.5	3.4~7.5	3.4~7.5	3.5~8.0	3.4~8.0	3.4~8.0	3.1~8.0	3.1~8.0	3.0~8.0

为 1∶1 的缓冲溶液的平稳性介于这两者之间。

考虑到弱酸-弱酸盐缓冲溶液与芦荟液配合后,芦荟-弱酸-弱酸盐溶液的缓冲性能比弱酸-弱酸盐缓冲溶液差,为满足实际生产中缓冲溶液 pH 值低、使用中缓冲溶液补加次数少的要求,选择弱酸与弱酸盐配比为 1∶1 的缓冲溶液作涂覆

液,即 A2,B2 和 C2。

2.2 助剂 A 对乳胶手套表层性能的影响

选用 A2,B2 和 C2 芦荟溶液做涂覆液浸渍乳胶手套,研究涂覆液中添加助剂 A(质量分数为 0.005)对手套表层性能的影响,结果见表 5。

从表5可以看出,乳胶手套用没有添加助剂

表 5 涂覆液中添加助剂 A 对乳胶手套表面斑迹与 pH 值的影响

缓冲溶液	指部斑迹	掌部斑迹	指部 pH 值	掌部 pH 值
A2 芦荟缓冲溶液	多	中等	4.4~4.6	4.4~4.6
助剂 A+A2 芦荟缓冲溶液	多	中等	4.1~4.4	4.1~4.4
B2 芦荟缓冲溶液	多	中等	4.4~4.6	4.6~4.8
助剂 A+B2 芦荟缓冲溶液	多	中等	4.4~4.6	4.6~4.8
C2 芦荟缓冲溶液	多	中等	4.6~4.8	4.6~4.8
助剂 A+C2 芦荟缓冲溶液	多	中等	4.4~4.6	4.6~4.8

A 的芦荟涂覆液浸渍后,手套表面斑迹明显,表面 pH 值偏高(相对于大生产的结果);乳胶手套用添加助剂 A 的芦荟涂覆液浸渍后,手套表面斑迹没有减少,但 pH 值有下降趋势。这是由于助剂 A 是一种长线形的高分子物质,在广泛 pH 值范围内有较好的稳定性,能够调节溶液的粘度并起分散剂的作用,具有辅助胶粘剂的功能;天然胶乳是典型的非极性聚合物,表面化学活性低,很难与表面涂层形成强的作用,且其表面分子排列紧密,液体不能渗入基体材料产生机械互锁作用;助剂

A 分布于乳胶表面凹凸处,在界面区产生了结合力,增强了芦荟涂覆液与乳胶表层之间的分子间作用力,使弱酸物质易吸附在乳胶表层,干燥后也不易脱落,从而降低了乳胶表层 pH 值。可见,助剂 A 能够调节乳胶手套表层 pH 值。

2.3 助剂 B 对乳胶手套表面性能的影响

在添加助剂 A 的芦荟涂覆液中再添加助剂 B(质量分数为 0.001~0.005),研究助剂 B 对乳胶手套表面性能的影响,结果见表 6。

从表6可以看出,加入助剂B后乳胶手套表

表 6 涂覆液中添加助剂 B 对乳胶手套表面斑迹与 pH 值的影响

缓冲溶液	指部斑迹	掌部斑迹	指部 pH 值	掌部 pH 值
助剂 A+A2 芦荟缓冲溶液	多	中等	4.1~4.4	4.1~4.4
助剂 A+助剂 B(质量分数为 0.001)+A2 芦荟缓冲溶液	中等	少	4.6	4.8
助剂 A+助剂 B(质量分数为 0.003)+A2 芦荟缓冲溶液	少	少	4.6~4.8	4.8
助剂 A+助剂 B(质量分数为 0.005)+A2 芦荟缓冲溶液	少	少	4.6	4.8
助剂 A+B2 芦荟缓冲溶液	多	中等	4.4~4.6	4.6~4.8
助剂 A+助剂 B(质量分数为 0.001)+B2 芦荟缓冲溶液	中等	少	4.6~4.8	4.8
助剂 A+助剂 B(质量分数为 0.003)+B2 芦荟缓冲溶液	少	少	4.8	4.8
助剂 A+助剂 B(质量分数为 0.005)+B2 芦荟缓冲溶液	少	少	4.8	4.8
助剂 A+C2 芦荟缓冲溶液	多	中等	4.4~4.6	4.6~4.8
助剂 A+助剂 B(质量分数为 0.001)+C2 芦荟缓冲溶液	中等	少	4.6~4.8	4.8
助剂 A+助剂 B(质量分数为 0.003)+C2 芦荟缓冲溶液	少	少	4.6~4.8	4.8
助剂 A+助剂 B(质量分数为 0.005)+C2 芦荟缓冲溶液	少	少	4.6~4.8	4.8

面表观质量有了明显改善,且在助剂 B 质量分数为 0.003 时,手套表观质量达到最佳,表面斑迹最少;再增大助剂 B 的加入量,手套表观质量没有提高,且表面 pH 值也没有变化,趋于稳定。由此推论,手套表面存在大量斑迹,表明涂覆液在乳胶表面分布不均匀,不能很好地润湿乳胶表面,表面张力过大;助剂 B 能够降低水溶液的表面张力,增强水溶液的润湿作用;天然胶乳是一种聚烯烃结构,聚烯烃材料表面的表面能低,液体很难在其表面浸润和铺展;助剂 B 可增大涂覆液与乳胶表面的接触角,使涂覆液覆盖尽可能多的固-液界面,降低了涂覆液在乳胶表面分布的不连续性,使涂覆液在乳胶表面均匀连续分布,从而减少干燥后乳胶手套表面斑迹的残留,有效控制手套表观质量;加入助剂 B 可提高乳胶表面的 pH 值,同时使涂覆液和乳胶表面产生定向吸附,助剂 B 的亲水基和亲油基将弱酸物质与乳胶表层结合,在界面上形成共价键结合,使乳胶表面 pH 值趋于稳定。

3 结论

(1)弱酸及弱酸盐的质量分数均为0.5的缓冲溶液满足试验要求。

(2)以质量分数为 0.25 的天然芦荟液、弱酸和弱酸盐为主要成分的涂覆液对乳胶手套进行表面处理,可以得到 pH 值为 4.4~4.8 的弱酸类芦荟乳胶手套,但手套表面质量不好。

(3)加入助剂 A 与 B 可减少弱酸乳胶手套表面斑迹,且控制表面 pH 值为 4.6~4.8。当涂覆液以芦荟液为基体、弱酸及弱酸盐的质量分数均为 0.5 时,加入质量分数为 0.005 的助剂 A 和质量分数为 0.003 的助剂 B,弱酸类芦荟乳胶手套表层质量最佳。

参考文献:

[1] 唐翠芳. 低过敏性高强度医用手套[J]. 世界橡胶工业, 2002, 29(1): 21-23.

[2] 蒋 萍,姜从桥. 乳胶外科手套的缺陷[J]. 实用护理杂志, 1996, 12(5): 203-204.

[3] 曾 俊,王武生. 无粉检查手套表面涂层用聚合物乳液[J]. 上海涂料, 2000(2): 34-36.

[4] 唐翠芳. Ansell 公司开发无粉手套[J]. 中国橡胶, 1999, 15(9): 30.

[5] 蔡汉海,谢 健. 胶乳手套的防粘技术发展现状[J]. 热带作物学报, 2001, 22(3): 92-96.

[6] 袁 智,王晓钧,周洪庆. 检查手套用新型聚烯烃复合润滑涂层的研制[J]. 橡胶工业, 2003, 50(8): 473-476.

收稿日期: 2004-06-07

橡胶防护蜡

中图分类号: TQ330.38⁺4 文献标识码: D

由中国石油化工股份有限公司抚顺石油化工研究院申请的专利(专利号 01106005.0,公开日期 2002-08-07)“橡胶防护蜡”,是由低熔点石蜡、高熔点石蜡、微晶蜡和聚乙烯蜡制成的。该防

护蜡具有适宜的异构烷烃含量和合理的碳数分布,并具有极好的附着性,可以在较宽的温度范围内长期保持良好的防护性能,可用于半钢和全钢子午线轮胎、斜交轮胎及其它橡胶制品,尤其适用于子午线轮胎。

(杭州市科技情报研究所 王元荪供稿)