

亲水性聚硅氧烷改性天然乳胶的性能

姜国民^a 赵 群^a 顾学芳^a 张 宇^b 王绪荣^c 葛存旺^{a*}

(^a南通大学化学化工学院 南通 226007; ^b江苏省生物材料与器件重点实验室, 东南大学 南京;

^c南通科光新材料有限公司 南通)

摘 要 以亲水性聚硅氧烷 KGF-903 共混改性天然乳胶, 通过拉力试验、老化试验、接触角测量和扫描电子显微镜等研究了聚硅氧烷的添加量对天然乳胶力学性能、抗老化性能、亲水性能和表面形貌的影响。结果表明, KGF-903 含量在 1.5% 时拉伸强度有最佳的改性效果; KGF-903 添加量约为 3% 时断裂伸长率达到最大, 老化前后的断裂伸长率比改性前分别提高 57% 和 50%。随着 KGF-903 含量的增加, 改性天然乳胶片的水接触角逐渐减小; 扫描电子显微镜观察的结果表明, 添加聚硅氧烷能改变乳胶的分散状态。利用小试的最佳配方(即 KGF-903 的添加量为 1.5%)生产了 2 批次医用导尿管, 其表面光洁度、导尿管球囊的成品率、管身硬度、连接器与导尿管排泄锥形接口所承受的拉力和充气漏斗与引流漏斗连接处所承受的拉力等均有显著的提高, 有效改善了产品的质量。

关键词 天然乳胶, 聚硅氧烷, 共混改性, 力学性能, 抗老化性能, 亲水性

中图分类号: O636.9

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2010)02-151-04

DOI: 10.3724/SP.J.1095.2010.90162

天然乳胶具有良好的物理和化学性能是应用广泛的可再生资源。因其凝胶强度高、成膜性好、弹性大和蠕变小等优点而用于制造浸渍制品, 在医疗卫生用品领域有广泛的应用^[1,2]。但天然乳胶是含有不饱和和双键的非极性高分子, 其耐热氧化、耐臭氧老化和抗紫外线性能较差, 在非极性溶剂中易溶胀, 耐油、耐溶剂性能差, 限制了它的使用范围。虽然添加抗老剂和增强填料可以克服上述缺点^[3,4], 但是医用产品(胶乳手套和避孕套)对防老剂有一定的限制, 并且无机增强填料会破坏乳胶体系的电荷平衡, 使乳胶产生部分沉淀, 影响后续工艺。此外, 天然乳胶中含有易引发过敏反应的抗原蛋白质, 目前常采用的抗过敏措施有: 用超声波、离心、过滤等进行前处理^[5]; 对乳胶制品表面进行氯化、酶处理和辐射, 使乳胶制品中抗原蛋白质失去活性^[6]; 在天然乳胶制品外涂敷一层非渗透性膜, 避免过敏源与人体皮肤直接接触^[7]。再者, 医用乳胶制品还应有较好的亲水性。通常采用共混和接枝^[8,9]的方法改善天然乳胶的应用性能; 但是, 接枝改性时加入的引发剂及游离的单体会增加医用乳胶的毒性。有机硅聚合物虽有良好的生理惰性、抗凝血和抗血栓形成等优点^[10], 但它的表面能低, 能在制品表面富集, 使过敏源与人体皮肤隔离, 产生抗过敏的效果^[11]。本文采用聚醚及环氧基化合物改性的聚硅氧烷 KGF-903 与天然乳胶共混, 制得了一系列改性天然乳胶片, 研究了聚硅氧烷的含量与改性天然乳胶片的力学性能、抗老化性能、亲水疏水性能和微观分散状态的关系, 并用优化的配方生产了性能优良的医用导尿管。类似的工作迄今尚未见报道。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

浓缩天然乳胶(马来西亚, 固含量为 60%); 聚醚和环氧化合物改性水溶性的有机硅 KGF-903; 硫磺、二硫化四甲基秋兰姆(硫化促进剂 TMTD)、二乙基二硫代氨基甲酸锌(ZDC)、氧化锌、脂肪醇聚氧乙烯醚(平平加 O)和氨水等均为工业级试剂。

ZLL-25 型橡胶拉力试验机, 按 GB/T 528-1998 中规定的 1 型哑铃状尺寸裁取测试样片, 按国标 GB/

T 5723-1993 方法 A 中规定的方法测量厚度,按照国家标准 GB/T 528-1998 中的方法测试力学性能,试样制备和性能测试的间隔时间大于 16 h,测试温度为 25 ℃,拉伸速度 200 mm/min。XHS-A 型硬度计,按国标 GB/T 531-1999 中规定的方法测试。热空气老化试验箱,按 GB/T 3512-2001 方法,100 ℃老化 24 h。TA-5003N 型电子分析天平。JC2000C1 型接触角测量仪,采用 2 cm×2 cm 的平整小片。S3400N II 型扫描电子显微镜(日本,日立公司),将试样切片,真空镀铂(铂的厚度约为 5 nm),加速电压 30 kV。

1.2 试样制备

1.2.1 有机硅乳液的制备 按表 1 所列的改性胶乳硫化配方,将助剂依次加入胶乳中,在天然胶乳中添加不同质量分数的有机硅乳液 KGF-903,制成不同有机硅含量的天然胶乳液。以含 0.5% 有机硅的样品为例,在 350 mL 天然乳胶中加入 13.1 mL KGF-903 硅乳液,按配方比例加入硫磺和硫化促进剂等,搅拌使其充分混合得到有机硅乳液。

1.2.2 有机硅改性乳胶片的制备 将洁净、干燥的长 18 cm,宽 4 cm,厚 4 mm 的不锈钢片(边角倒成圆弧,其上端钻 1 个小孔)浸沾陶土浆料后,置于 60 ℃烘箱中干燥约 5 min,缓慢浸入配置好的有机硅乳液中浸渍约 1 min 后取出,待乳胶稍干后在 35% 的硝酸钙溶液中浸渍 10 s 后取出,重复上述步骤至样条厚度达 2 mm。此后将样片置于 80 ℃烘箱中硫化 3 h,脱模并洗去脱模剂。最后,将硫化的测试样片置于沸水中煮 1 h,取出后在 50 ℃烘箱中烘干 1 h 进行时效处理。

1.3 导尿管的生产试验

按照表 1 所列的改性胶乳硫化配方,添加 1.5% 的有机硅乳液 KGF-903,在南通安琪医疗用品公司试生产了 2 个批次的 Fr-16 医用导尿管,并按照 GB2828/1998 的抽样方案和江苏企业注册产品标准(YZB/苏 0375-2007),对导尿管的各项指标进行了抽样检验。

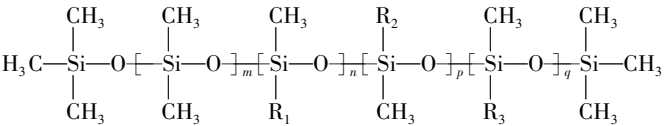
表 1 胶乳硫化配方
Table 1 Batch formula of latex vulcanization

Reagent	Enriched natural latex	Ammonia water	Peregal O	sulfur	TMTD	ZDC	ZnO	De-ionized water
$\omega/\%$	70	Adjust to pH=9	0.07	0.7	0.35	0.28	0.28	28.32

2 结果与讨论

2.1 有机硅填充量对硫化橡胶力学性能和老化性能的影响

有机硅填充量对改性乳胶的拉伸强度(T_s)和扯断伸长率(E_b)的影响如图 1 所示。图中可见,随着 KGF-903 添加量的增加, T_s 和 E_b 均快速增加。添加量为 3% 左右时 E_b 达到最大值,老化前后的 E_b 分别比未改性天然乳胶提高 57% 和 50%。 $\omega(\text{KGF-903})=1.5\%$ 时,老化前后的 T_s 分别比未改性的天然乳胶提高 37% 和 44%,但当 $\omega(\text{KGF-903})$ 超过 1.5% 后,拉伸强度反而下降,添加量达到 10% 后与未改性的天然乳胶性能相当,可见出现最佳添加量。这可能与有机硅和乳胶的结构有关。天然乳胶除含有主要成份异戊二烯外,还有少量的脂肪酸、蛋白质、氨基酸、糖类和灰分等;KGF-903 是由聚醚、含甲氧基的硅烷偶联剂和环氧基化合物改性的聚硅氧烷^[12],环氧基和甲氧基硅烷具有较高的反应性和活性,聚醚基则具有较好的亲水性,KGF-903 的分子结构为:



其中, R_1 为亲水性聚醚, R_2 为含甲氧基的硅烷偶联剂, R_3 为烯丙基缩水甘油醚(环氧基);在 KGF-903 共混改性天然乳胶中,可能存在以下物理化学过程:(1) KGF-903 的环氧基与硫化剂、平平加和天然乳胶中的羟基和氨基发生亲核取代反应^[13],使硫化助剂和乳胶中的分子与聚硅氧烷以 Si—O—Si 键相结合;(2) 含烷氧基的 KGF-903 可以自聚,形成硅氧烷聚合物;(3) 硅氧烷中的非极性疏水基团,可结合天然乳胶中的疏水基团。因此,少量的聚硅氧烷可以增加乳胶分子与硫化助剂分子以及乳胶分子间的界面结合力,这种结合将先于化学键发生破坏,因而使材料的拉伸强度和断裂伸长率增大。但过多的

KGF-903 不能很好地分散,引起拉伸强度的下降。

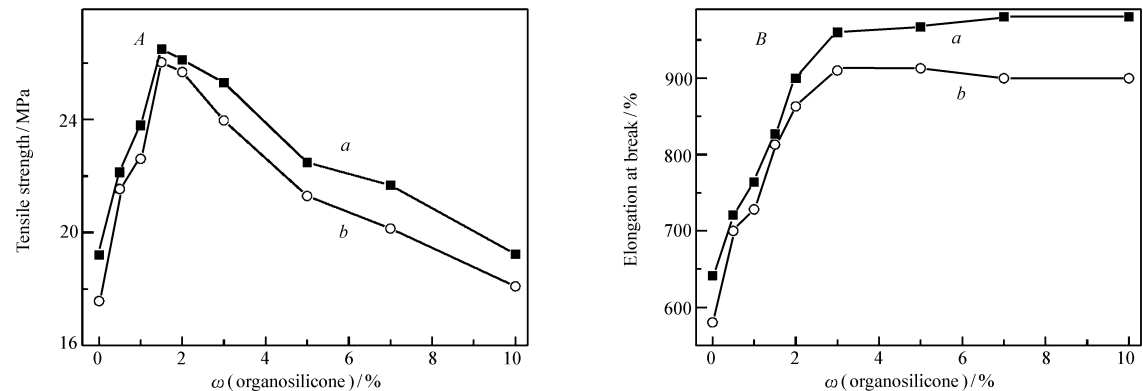


图1 老化前(a)、后(b)改性天然乳胶的拉伸强度(A)和扯断伸长率(B)与 KGF-903 有机硅添加量的关系
Fig.1 (A)Tensile strengths and (B) elongations at break of improved natural rubber versus the contents of organosilicone (a) before and (b) after the aging

2.2 有机硅添加量对天然乳胶亲水性能的影响

有机硅改性天然乳胶表面的水接触角测试结果表明,未加 KGF-903 的乳胶表面接触角为 58°,KGF-903 添加量为 1%、1.5%、2%、5%、7% 和 10% 时接触角分别为 56.5°、55°、54.5°、49.5°、40.5° 和 30.5°;随着 KGF-903 量的增加,水接触角逐渐减小,改善了乳胶片的润湿性能。这是由于有机硅具有低的表面自由能和高的柔顺性,与其它大多数有机高分子均不相容^[14],因此,大部分有机硅分子链富集于膜的表面;同时,有机硅分子中的疏水基团和乳胶表面的疏水基团相结合,有机硅中的环氧基团和烷基醚亲水性基团向外排列,与水接触能改变乳胶与水的界面性质,从而有效提高了有机硅改性乳胶的润湿性能。

2.3 有机硅改性天然乳胶的扫描电镜观察

天然乳胶改性前后的扫描电子显微镜(SEM)照片如图 2 所示。在没有添加有机硅改性的橡胶中,乳胶粒子的界面粘结较差,而经过有机硅改性后的天然乳胶能形成良好的界面粘结,分散较均匀,表面较为平整。

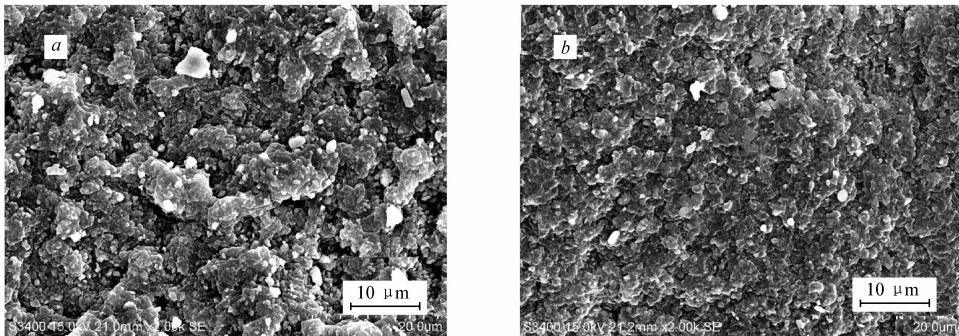


图2 天然乳胶改性前(a)、后(b)的扫描电子显微镜形貌的比较
Fig.2 Scanning electron microscope images of (a)bare natural rubber latex and (b) natural rubber latex blended with 1.5% KGF-903 organosilicone

2.4 Fr16 医用导尿管的性能

Fr16 医用导尿管抽样检验的结果表明,导尿管的表面光滑度增加,匀整度好;管身邵氏硬度由现在产品的 40 度提高到 57 度,拉伸伸长率由现在产品的 800% 提高至 1500%,连接器与导尿管排泄锥形接口所承受的拉力(连接器分离力)和充气漏斗与引流漏斗连接处所承受的拉力(叉管牢固度)由现在产品的 2.1 和 2.5 Kg 分别提高至 2.8 和 4.1 Kg;制品经过 100℃ 老化 24 h 的热老化试验后测得的连接器分离力和叉管牢固度分别为 2.6 和 3.7 Kg,比现有产品的 1.7 和 2.2 Kg 分别高 52% 和 68%。气密性检测表明球囊与单向阀密封、不漏气,达到合格产品的要求。导尿管球囊的成品率由 76% 提高至 90%。

参 考 文 献

- 1 Sanguansap K, Suteewong T, Saendee P, Buranabunya U, Tangboriboonrat P. *Polymer*[J], 2005, **46**:1 373
- 2 Angellier H, Molina-Boisseau S, Dufresne A. *Macromolecules*[J], 2005, **38**:9 161
- 3 Teh P L, Ishak Z A M, Hashim A S, Karger-Kocsis J, Ishiaku U S. *Eur Polym J*[J], 2004, **40**:2 513
- 4 Varghese S, Karger-Kocsis J. *J Appl Polym Sci*[J], 2004, **91**:813
- 5 Maznah K S, Baharin A, Hanafi I, Azhar M E, Hakim M H M R. *Polym Test*[J], 2008, **27**:1 013
- 6 Vivayananathan K, Lai P F, Gan S N, Fellows C M, Gilbert R G. *Aust J Chem*[J], 2005, **58**:461
- 7 Yeang H Y, Arif S A M, Yusof F, Sunderasan E. *Methods*[J], 2002, **27**:32
- 8 Saelao J, Phinyocheep P. *J Appl Polym Sci*[J], 2005, **95**:28
- 9 HE Ying-Ping(何映平), SUN Yan(孙燕), TAN Hai-Sheng(谭海生). *Chinese J Tropical Crops*(热带作物学报)[J], 2005, **26**(1):25
- 10 Rhee S H, Lee Y K, Lim B S. *Biomacromolecules*[J], 2004, **5**:1 575
- 11 FAN Qing-Hua(范清华), HUANG Ying(黄英), LIU Xiang-Luan(刘香鸾). *Silicon Mater Appl*(有机硅材料及应用)[J], 1995, (1):24
- 12 WANG Xu-Rong(王绪荣). *Shanghai Silk*(上海丝绸)[J], 1999, (3):15
- 13 HUANG Wen-Run(黄文润). *Silicon Oil and Secondary Processing Product*(硅油及二次加工品)[M], First Edn(第1版). Beijing(北京):Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2004:86
- 14 SUN Yan(孙燕), TAN Hai-Sheng(谭海生), WANG Xiao-Ping(王小平), YAN Guo-Xin(颜国新). *China Elastomerics*(弹性体)[J], 2004, **14**:17

Complexes of Natural Rubber Latex Blended with Hydrophilic Organosiloxane

JIANG Guo-Min^a, ZHAO Qun^a, GU Xue-Fang^a, ZHANG Yu^b, WANG Xu-Rong^c, GE Cun-Wang^{a*}

(^a*School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong 226007;*

^b*Jiangsu Key Laboratory for Biomaterials and Devices, Southeast University, Nanjing;*

^c*Ke Guang New Material Limited Company of Nantong, Nantong)*

Abstract The natural rubber latexes were blended with hydrophilic organosiloxane KGF-903 for the improvement of its performance. The effect of the content of organosiloxane on blended natural rubber latex was investigated through mechanical, antiaging, hydrophilic and morphological measurement. It indicated that the mechanical and antiaging properties were improved with the addition of organosiloxane at an optimal content of 1.5%, at which the tensile strengths of improved natural rubber before and after the aging were increased by 37% and 44%, respectively. The elongations at break were monotonously increased with the addition of organosilicone at a saturated content of 3%, at which the elongations at break were improved by 57% and 50%. The more the content of organosilicone, the smaller the contact angle of the nature rubber latex. SEM analysis indicated that the dispersive state of nature rubber latex was improved with the addition of organosilicone. The two batch formulas were adopted in the manufacture of urethral catheter with an optimal addition of 1.5% of KGF-903. The catheters were obtained with smooth surface, finer evenness, moderate hardness and favorable yield of latex sacculus. The separation forces between connector and the interface of conical drainage as well as the tensile force between gas loading filler and drainage tube were improved, which guaranteed the safety of Foley latex in clinic use.

Keywords nature rubber latex, organosiloxane, blend, mechanical and antiaging properties, hydrophilicity