

浅析乳胶制品中天然乳胶含量的测定方法

张越¹, 张彤¹, 丁友超², 吴璟², 周佳², 孙婷婷¹, 张彰^{2*}

(1. 江苏省纺织产品质量监督检验研究院, 江苏 南京 210007;

2. 南京海关工业产品检测中心, 江苏 南京 210000)

摘要:天然乳胶含量的测定是判别乳胶制品质量的重要指标,也是消费者最为关注的指标。由于乳胶制品成分复杂,仅采用单一的分析手段无法准确地测定天然乳胶含量,本文分析了多种仪器联用的手段来准确测定天然乳胶含量的方法:热裂解气相色谱-质谱分析、红外光谱分析、X射线荧光光谱分析、热重分析、紫外-可见分光光度分析等多种分析手段的综合使用,结果的互相印证,有利于乳胶制品中天然乳胶含量的准确测定,为打击虚假宣传“纯天然乳胶”提供了数据支撑,对促进天然乳胶行业的健康发展具有重要意义。

关键词:乳胶制品;天然乳胶;聚异戊二烯;含量测定

中图分类号: TQ330.2

文献标识码: B

文章编号: 1009-797X(2024)01-0053-04

DOI:10.13520/j.cnki.rpte.2024.01.011

随着人们生活质量的不断提高,民众的幸福感和睡眠质量息息相关,舒适的睡眠可以充分地保证人们的身体健康。天然乳胶制品中的胶乳床垫和枕芯越来越受到消费者的青睐,天然乳胶床垫具有优异的柔软度、弹性、支撑性、透气性,能长期保持睡眠中身体的舒适干爽和矫正不良睡姿,与睡眠者有良好的贴合性,无噪声、无震动,有助于骨骼和肌肉均匀受力;天然乳胶枕给人柔软舒适感,使人体的颈椎不容易受到压迫,有助于消除疲劳,减少颈椎病的产生。同时天然乳胶制品中的橡树蛋白能抑菌抗螨,减少使用者哮喘和过敏性鼻炎的发生概率^[1-3]。

目前全世界最好的天然乳胶产于东南亚地区,约占世界产量的90%以上,其中又以泰国的品质为最佳。巨大的市场需求使得中国每年进口大量的天然乳胶床垫和枕芯,各种商家在宣传商品的时候,也是打着“泰国纯天然乳胶”标语在销售,但部分进口和销售商过度逐利导致天然胶乳床垫和枕芯市场存在一定的混乱现象,如宣称“纯天然乳胶”的产品中含有丁苯乳胶成分。目前国内外对于“天然乳胶制品”这一概念暂时没有统一明确规定,即天然乳胶含量达到多少才能称之为天然乳胶制品^[4-5],普通消费者无法分辨出天然乳胶和合成乳胶,而乳胶成分信息恰恰是消费者在

选购天然乳胶制品时最关注的地方。

乳胶制品在生产过程中都需要加入各种辅助性助剂,同时天然乳胶来源于橡胶树,其除了橡胶烃以外还含有多种生物合成体^[6-7]。由于成分复杂,天然乳胶含量难以通过单一方法进行测定,需要多种分析方法联合测定、综合分析^[8],本文简要分析了乳胶制品中天然乳胶含量的测定方法。

1 乳胶成分

乳胶产品成分复杂,来源多种多样,其主要成分可能是天然乳胶,也可能是人工合成乳胶,或者以天然乳胶为主掺入人工合成乳胶。

天然乳胶来源于橡胶树,是天然合成的高分子化合物,橡胶烃的成分是顺-1,4-聚异戊二烯,此外还含有水溶性蛋白质、游离脂肪酸、脂肪酸酯、糖类等非橡胶烃物质^[8]。人工合成乳胶一般是丁苯乳胶,其

作者简介:张越(1987-),女,博士,高级工程师,主要研究方向为纺织品检验检测与标准化。

基金项目及编号:江苏省市场监督管理局科技计划项目(项目编号:KJ2022016)、南京海关科技项目(项目编号:2020KJ31)资助。

* 通讯作者

收稿日期:2023-03-08

主要成分是聚苯乙烯丁二烯共聚物。乳胶制品在加工成型的过程中需要加入多种辅助性助剂，比如发泡剂、抗氧化剂、促进剂、硫化剂、活化剂和凝胶剂等^[9]。顺-1,4-聚异戊二烯和聚苯乙烯丁二烯共聚物结构式如图1、图2所示。

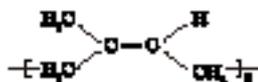


图1 顺-1,4-聚异戊二烯结构式

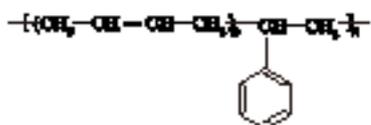


图2 聚苯乙烯丁二烯共聚物结构式

2 天然乳胶含量的测定方法

2.1 热裂解气相色谱-质谱分析

在一定条件下，高分子化合物遵循一定的热裂解规律，能够产生特征的裂解产物及产物分布。热裂解气相色谱-质谱(Py-GC-MS)分析法，将样品置于热裂解装置中，在一定的加热条件下，使其迅速裂解成可挥发性的小分子产物，热裂解产物被导入到气相色谱系统进行分离，然后进入质谱进行检测，通过特征碎片分子离子峰，对高分子化合物组成进行分析和鉴定。

乳胶产品成分复杂，来源也多种多样，可能是天然乳胶，也可能是人工合成乳胶，或者以天然乳胶为主掺入人工合成乳胶。将测试样品的热裂解色谱图与在同一条件下获得的已知物的裂解色谱图进行比较，判断测试物的成分。例如保留时间为1.12 min的峰是聚异戊二烯的异戊二烯单体碎片，保留时间为7.71 min的峰是聚异戊二烯的异戊二烯二聚体碎片，据此判断乳胶测试样品的成分中含有聚异戊二烯乳胶；保留时间为1.01 min的峰是丁苯乳胶的丁二烯单体碎片、保留时间为5.74 min的峰是丁苯乳胶的苯乙烯单体碎片，据此判断测试样品中含有丁苯胶乳。若测试样品为纯天然乳胶制品，则不应出现其它合成乳胶成分的碎片峰。

2.2 红外光谱分析

红外光谱(FTIR)作为分析高分子结构的重要手段，各种化学结构不同的化合物都有其特征的红外吸收光谱图，据此可以有效地对高分子材料的组成、结

构进行测定。

可通过红外吸收峰 840 cm^{-1} 、 $1\ 040\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\ 130\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\ 375\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 444\text{ cm}^{-1}$ 等判定测试样品中含有聚异戊二烯(天然)乳胶；通过红外吸收峰 700 cm^{-1} 、 760 cm^{-1} 、 910 cm^{-1} 和 970 cm^{-1} 等判定测试样品中含有丁苯胶乳；红外光谱分析结果可以与热裂解气相色谱-质谱分析结果相互验证。同时，通过分析红外光谱图在 $1\ 541\text{ cm}^{-1}$ 附近是否存在吸收峰，判定测试样品中是否含有蛋白质^[10]，再结合以上的聚异戊二烯成分，可以判断聚异戊二烯乳胶为天然乳胶，而非合成的聚异戊二烯乳胶。

2.3 X射线荧光光谱分析

X射线荧光光谱法(XRF)是利用一定波长的X射线照射到样品表面，从而使样品激发出光子，形成一种X射线荧光。由于不同元素激发态能量大小不同，所产生的荧光X射线不同，从而可以根据荧光X射线的波长和强度，确定元素的种类和含量。

通过XRF分析结果，可知测试样品含Zn、S、Al等元素。结合灰分的FTIR谱图，可以获知橡胶硫化过程中所加入的各种辅助性助剂的成分信息，如氧化锌、氢氧化铝、硫化促进剂及硫化体系(二甲基二硫代氨基甲酸锌、苯并噻唑)等。根据已知硫含量的XRF标准曲线可知测试样品中的硫含量为 $e\%$ 。需要指出的是，经笔者多次调研，目前橡胶基体的硫含量标准品尚无有证标准物质可售，需请专门的乳胶厂家实验室根据硫化体系的配方按浓度梯度定制。

2.4 热重分析

热重分析法(TGA)是在程序升温过程中，测定物质的质量随温度和时间变化的一种分析方法，因其快速、准确、高效等特点，非常适合乳胶制品组分的定量分析。

乳胶制品中各组分的热稳定性和氧化作用存在差异，通过程序升温和改变样品的测试气氛，可分别测定样品中橡胶烃、助剂、灰分的质量分数。

经索氏提取后的测试样品TGA曲线中，第一台阶失重 $c\%$ 为天然乳胶分解失重，第二台阶失重 $d\%$ 为丁苯乳胶和部分天然乳胶分解失重，若样品中仅有天然乳胶，则第一、二台阶段合计 $(c+d)\%$ 为天然乳胶分解失重，剩余无机物含量为 $b\%$ 。

若测试样品中含有氢氧化铝，则经索氏提取后的测试样品TGA曲线中，第一台阶失重 $f\%$ 为氢氧化铝分解水失重，第二台阶失重 $c\%$ 为天然乳胶分解失重，

第三台阶失重 $d\%$ 为丁苯乳胶和部分天然乳胶分解失重,若样品中仅有天然乳胶,则第二、三台阶合计 $(c+d)\%$ 为天然乳胶分解失重,剩余无机物含量为 $b\%$ 。

未经索氏提取的原样 TGA 曲线中,第一台阶失重为低分子量的助剂失重。

2.5 紫外—可见分光光度分析

天然乳胶中的水溶性蛋白质可以通过仪器分析方法进行测定。水溶性蛋白质测定常采用经典的 Lowry 法,如美国标准 ASTM D5712-2015《Standard test method for analysis of aqueous extractable protein in latex, natural rubber, and elastomeric products using the modified Lowry method》^[11],ISO 标准《Medical gloves made from natural rubber latex—Determination of water-extractable protein using the modified Lowry method》^[12]和中国标准 GB/T 21870-2008《天然乳胶医用手套水抽提蛋白质的测定改进 Lowry 法》。Lowry 法的测试原理为将水溶性蛋白质提取到缓冲溶液中,然后沉淀、浓缩,并将其与其它可能干扰测定的水溶性物质分离,再将沉淀的蛋白质重新溶解并使用蛋白质标准品作为参照,用紫外—可见分光光度仪进行比色分析。

若样品测试结果大于检出限,可判定样品中含有水溶性蛋白,该结果可以与红外分析结果相互印证。水溶性蛋白作为天然乳胶的固有成分,是区分天然乳胶和合成聚异戊二烯乳胶的重要参考。

3 天然乳胶含量计算

3.1 测试样品只含有天然乳胶

当测试样品只含有天然乳胶时,天然乳胶含量按公式计算如下:

$$(1) W_{(T)} = 100\% - m_1 - m_2 - m_3$$

公式(1)中, $W_{(T)}$ 为天然乳胶含量, (%) ; m_1 为减去天然乳胶固有物质含量的索氏提取物含量, % ; m_2 为无机物含量, % ; m_3 为含硫助剂含量, %。

3.2 测试样品含有天然乳胶和丁苯乳胶

测试样品含有天然乳胶和丁苯乳胶时,天然乳胶含量按公式计算如下:

$$(2) W_{(T)} = \frac{n_1}{0.76} \times (100\% - n_2) + (n_2 + n_3)$$

公式(2)中, $W_{(T)}$ 为天然乳胶含量, % ; n_1 为索氏提取后测试样品的天然乳胶部分失重含量, % ; 0.76 为 10 个纯天然乳胶标准样品的 TGA 第一台阶失重平

均系数 ; n_2 为索氏提取物含量, % ; n_3 为索氏提取物含量 n_2 减去天然乳胶固有物质后的助剂含量, %。

这里需要说明的是,由于天然乳胶本身的化学成分极其复杂,其中脂肪酸酯、脂肪酸、糖类、胺类等固有物质的含量尚无快捷、高效的方式进行准确测定,目前根据天然橡胶行业内的大量经验数据,天然乳胶中这些固有物质的含量约为 1.8%~2.3%,因此在检测结果中应做出一定的说明(通常以 2% 计)。

4 结语

基于国内对高品质天然乳胶制品的庞大的需求以及国产乳胶质量方面的不足,我国每年大量进口泰国等地的天然乳胶制品,但部分进口和销售商过度逐利,导致天然胶床垫和枕芯市场存在一定的混乱现象。天然乳胶含量的准确测定对于打击虚假宣传“纯天然乳胶”、以次充好等行为,维护国内消费者的合法权益,促进天然乳胶行业的健康发展具有重要意义。

由于乳胶制品成分的复杂性,采用单一的分析手段会出现热裂解产物碎片峰相似、红外吸收特征峰区别不明显、失重温度相近、天然乳胶和合成聚异戊二烯乳胶难以区分等情况。热裂解气相色谱—质谱分析、红外光谱分析是定性分析、x 射线荧光光谱分析、紫外—可见分光光度分析是定性和半定量分析,热重分析是在定性分析的基础上进行的定量分析,多种分析手段的综合使用,结果的互相印证,有利于乳胶制品中天然乳胶含量的准确测定。但多种现代分析仪器的联用,对检测人员的专业度和经验以及实验室的仪器配置要求非常高,同时检测周期较长和检测费用较高也不利于该技术手段的推广,开发建立更为快捷、简便、高效的检测方法将是今后研究的重要方向。

参考文献:

- [1] 魏邦柱. 胶乳、乳液应用技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 783-822.
- [2] 刘昌财, 魏琳琳, 陈仕人. 等. 乳胶枕有害物质研究 [J]. 山东化工, 2021, 50(11): 110-113.
- [3] 陶然. 积极应对迎接挑战促进乳胶行业健康发展 [J]. 中国橡胶, 2009, 25(4): 7-10.
- [4] 潘文丽. 天然乳胶产品的鉴定以及风险监控 [J]. 染整技术, 2021, 43(1): 45-47.
- [5] 李志锋, 李永振, 吕明哲. 等. 天然乳胶床垫和枕芯的发展 [J]. 橡胶工业, 2021, 68(3): 233-239.
- [6] 朱续娜, 庄源芳, 李景程. 温度对乳胶床垫回弹性能的影响 [J]. 家具, 2020(1): 7-9.
- [7] 何映平. 天然橡胶加工学 [M]. 海南出版社, 2007.

[8] 王凤萍.天然乳胶枕的质量检测[J].中国胶黏剂,2019,28(6):55-57.
 [9] 陈倩雯,林嗣煜.乳胶枕头产品质量安全风险[J].质量与认证,2019(5):91-92.
 [10] 陈旭辉.天然橡胶与合成聚异戊二烯橡胶的红外光谱鉴定[J].光谱实验室,2001,18(3):314-316.
 [11] ASTM D5712-2015 Standard test method for analysis of aqueous extractable protein in latex, natural rubber, and elastomeric products using the modified Lowry method[S]. 2015.
 [12] ISO-12243-2003 Medical gloves made from natural rubber latex-Determination of water-extractable protein using the modified Lowry method[S]. 2003.

Analysis on the determination method of natural latex content in latex products

Zhang Yue¹, Zhang Tong¹, Ding Youchao², Wu Jing², Zhou Jia², Sun Tingting¹, Zhang Zhang^{2*}

(1. Jiangsu Textiles Quality Service Inspection Testing Institute, Nanjing, Jiangsu, 210007;

2. Nanjing Customs District Industrial Products Inspection Center, Nanjing, Jiangsu, 21000)

Abstract: The determination of natural latex content is an important indicator for judging the quality of latex products and is also the most concerned indicator for consumers. Due to the complex composition of latex products, it is not possible to accurately determine the content of natural latex using a single analytical method. This article analyzes the methods for accurately determining the content of natural latex using multiple instruments, including thermal decomposition gas chromatography-mass spectrometry, infrared spectroscopy, X-ray fluorescence spectroscopy, thermogravimetric analysis, and UV visible spectrophotometry. The mutual confirmation of results is conducive to the accurate determination of natural latex content in latex products, which provides data support for combating false advertising of "pure natural latex" and is of great significance for promoting the healthy development of the natural latex industry.

Key words: latex products; natural latex; polyisoprene; content determination

(R-03)

投资 5 000 多万，轮胎企业生产设备大改造

Invest over 50 million yuan to carry out major renovations of production equipment in tire enterprises

12月5日，普利司通（天津）轮胎有限公司原有厂房生产设备改造项目进行环境影响报告书受理公示。

普利司通拟投资 5 473 万元，于现有厂区现有压出车间建设生产设备改造项目。该项目位于公司厂区内，主要建设内容为，拟将原生产胎面、胎侧部位的三复合压出机拆除，改建为新型四复合压出机。

新型四复合压出机可以实现 4 种胶料同时压出，增加轮胎部材的复合性，提高部材轮胎品质，降低企业能耗；四复合压出机采取急冷技术设备，实现去除胶浆涂布并保持表面粘合力；四复合压出机采用新型数字化多段速度控制技术，在线降低拉伸工艺，降低部材压出生产线上拉伸，使部材在线上实现更加稳定的部材品质输出品质稳定性，提升轮胎性能从而满足后工序稳定使用，保证轮胎性能稳定；胎面采用自动码放方式，取消人工码放，提高自动化程度，减少由于人工操作带来的偏差，能提高部材品质稳定性，保证轮胎性能稳定。

项目建成后不新增全厂轮胎产能。本项目计划于 2023 年 12 月开工建设，2025 年 8 月竣工投产。

普利司通（天津）轮胎有限公司是由天津渤海化工有限公司和普利司通（中国）投资有限公司共同出资建立的中日合资企业，于 2000 年 1 月取得韩国锦湖公司的经营权，工厂位于天津市北辰区北辰经济技术开发区北区，主要从事乘用车、轻卡车的中高端子午线轮胎的研发和生产，年产轮胎 846.76 万条。

摘编自“中国橡胶杂志”

(R-03)