

摘要

随着生活水平的提高,人们对纺织品的功能性要求越来越高,由于尘螨广泛分布在人们生活的居室环境,作为一种强烈的过敏原引起过敏性哮喘、过敏性鼻炎和过敏性皮肤病等过敏性疾病,尤其是对婴幼儿和过敏性体质的人表现更加明显。

本文以防螨纺织品的生产方法为线索,回顾了它的发展历程和研究现状,从杀螨剂和驱螨剂对螨虫的作用途径入手探讨了防螨剂的作用机理。根据防螨纺织品的发展趋势来看,虽然传统的方法是利用防螨剂后整理方法生产防螨效果优良的防螨织物,但是防螨功能纤维由于其优异的耐久性和使用的灵活性而成为开发的重点。国内已经开发出后整理防螨织物和具有防螨作用的功能纤维,经测试证明具有良好的防螨效果,但是这些纤维或织物经过炼漂和染整等化学作用后是否还能保持良好的防螨效果还没有相关报道。

本文以防螨粘胶为研究对象,考察其形态结构和物理性能,探讨其防螨效果。采用大阪府立卫生研究所法测试防螨效果发现防螨粘胶对尘螨的驱避率达到96.45%,表现出较好的防螨效果。进一步探讨了纱线中防螨粘胶的含量和产品最终防螨效果的关系,并确定要保证产品具有良好的驱螨作用,防螨粘胶的含量要达到62%以上,研究了精炼、漂白和染色工序对防螨效果的影响。研究发现,精炼对防螨效果的影响很小;氧漂时随着过氧化氢浓度的增大,织物的防螨效果明显降低;用活性K染料和活性X染料为防螨粘胶染红色、黄色和蓝色时,织物的防螨效果变化不大,而染黑后防螨效果明显下降。针对氧漂工序对防螨效果影响较大,本文采用正交试验设计方法和方差分析优化氧漂工艺,用以指导实际生产。

关键词: 防螨; 粘胶; 驱避率; 防螨机理

Abstract

House dust mites are intensive allergens causing allergic asthma, rhinitis and dermatitis and so on especially for infants and people with allergic constitution who are easily infected with these allergens. House dust mites live in mattress, pillows and clothes widely all over the world. It was reported that there were more dust mites in America, Germany, England and Japan than other mites. Therefore, prevention from dust mites is quite important and anti-mite textiles are developed.

In this dissertation, development of anti-mite textiles is discussed in terms of method to produce them. Although the traditional finishing mite-proof textiles are predominant in the market, functional fibers with anti-mite effect are catching more attention of researchers and manufacturers due to their flexible usage and excellent durability. Then how acaricides work on dust mites and kill them and requirements of acaricides used in textiles are analyzed.

The method to manufacture anti-mite viscose is introduced. During dissolution of pulp, acaricides are added to vessel and mixed with spinning dope via circulation and agitation in order to make sure that acaricide distribute in viscose evenly. As a result, anti-mite viscoses are proved to have good protection from dust mite. Moreover, whether scouring, bleaching and dyeing will reduce the efficiency of anti-mite of viscose are also been involved. Lots of experiments have been done and the results shows that NaOH and dyes does not work on the anti-mite effect of acaricidal viscose while bleaching apparently reduce this effect. A series of experiments are designed to optimize the parameters of bleaching. Besides, based on series of experiments, the least proportion of anti-mite viscose in blended yarn is found making sure the efficiency of mite-proof so that the cost of producing anti-mite fabrics fall down.

Keywords: Mite-proof, Anti-mite textile, Acaricide, Viscose, Principle of anti-mite

第一章 绪论

螨类是节肢动物门蛛形纲动物中种类最多的类群,地球上现存的螨类可有50万种之多,它们的形态、习性以及栖息场所多种多样,在地球上任何地方都可以找到螨类的踪迹。螨类的生活方式也极为复杂,与农林、医牧和人类的生活关系密切,危害农林作物的叶螨、危害仓储的粉螨及引起人畜疾病恙螨、革螨、蠕形螨以及尘螨影响着人们的生活和生产,危害人类的健康。医学领域对分布在人们生活环境中的尘螨引起的疾病进行研究,表明它是一种强烈的致敏原,全球大约有1/10的人患有过敏性疾病,其中哮喘、过敏性鼻炎和特应性皮炎等的发病都与室内尘螨的存在息息相关。

随着世界建筑技术的发展和人民物质生活的丰富,室内居住环境发生了很大的变化,房屋密闭性能的改善,使室内污染聚集,同时通风不良增加了室内湿度也有利于霉菌和室内尘螨的生长,从而使尘螨成为居住环境中普遍的变应原,而生活方式和工作方式的改变则使人们80%的时间在室内度过。环境的改变促进了尘螨滋生,人们在室内逗留时间的延长也增加了与尘螨过敏原的接触,尘螨过敏性哮喘等疾病的发病率随之增加。因此,尘螨的防治受到了世界各国研究人员的广泛关注。^[1-2]

1. 1 尘螨的危害

尘螨在居室内普遍存在,其中的户尘螨和粉尘螨是最主要的两种螨,同属于尘螨属,它们是一种普遍存在的生物,肉眼一般看不见。国际上一致认为在不同的地理位置和生活环境,优势螨种的分布也有不同,但是在全世界范围内,居室内最优势的螨是粉尘螨和户尘螨。^[1-2]

1.1.1 尘螨与疾病的关系

(1) 尘螨与过敏

尘螨是最重要的常见吸入物过敏原之一,是一种强烈的变态反应原,尘螨的过敏反应可发生在各个年龄阶段,引起变态反应性疾病。

当接触尘螨过敏原后,机体能产生较多的尘螨特异性IgE抗体,此种抗体能渗入粘膜组织,并与相应抗原在肥大细胞和嗜碱性细胞表面相结合,使之成为致敏组织,当再次吸入尘螨性抗原后,在钙离子参与下,导致肥大细胞溃破和嗜碱性颗粒脱颗粒,促使释放多种生物活性物质,如组胺、5-羟色胺和缓激肽,引起变态反应症状,过敏体质的人在接触到尘螨时,会引发过敏性哮喘、过敏性鼻炎或过敏性皮炎。

多数过敏性哮喘的发生、发展和症状的持续与尘螨过敏密切相关。全球约有1.6

亿支气管哮喘患者, 各国患病率1%-13%不等, 在我国的患病率为1%-4%, 一般认为儿童发病率高于成人: 在婴幼儿哮喘中, 过敏性哮喘占80%, 而成人哮喘中过敏性哮喘占10%-50%。有85%的哮喘患者尘螨点刺试验阳性, 而正常人群的阳性率为5%-30%。世界各地流行病学调查均表明尘螨是最主要的过敏原, 多数过敏性哮喘的发生、发展、症状的急性发作和持续与尘螨过敏密切相关, 尘螨过敏是哮喘的危险因子。

尘螨也是过敏性鼻炎最主要的过敏原。鼻腔受到尘螨刺激后会出现急性反应和迟发反应, 可通过长期诱导鼻黏膜炎症, 进一步可发展为鼻息肉。过敏性鼻炎是一个全球性健康问题, 它在世界各地均常见, 其全球发病率达10%~25%, 并且患者数仍在增加, 它可以影响患者的日常生活、学习以及工作效率, 并且造成经济上的严重负担。

尘螨引起的特应性皮炎(又称异位性皮炎)在儿童中的发病率为10%, 因而尘螨被认为是特应性皮炎最重要的过敏原之一, 而且患者对尘螨的过敏程度与特应性皮炎的病情严重程度密切相关。尘螨引起特应性皮炎的途径有两个: 直接通过皮肤引起和通过吸入尘螨过敏原引起, 许多特应性皮炎患者往往有其他的过敏症状, 如哮喘或过敏性鼻炎。^[3-14]

(2) 尘螨引起螨虫病

李氏^[7, 10]等发现尘螨还可通过日常饮食或呼吸而进入人体的消化道或呼吸系统, 引起肠螨病和肺螨病。肠螨病的症状主要是腹泻、呕吐, 有时有便血, 甚至肠道溃疡, 肺螨病的症状与肺结核和支气管炎等疾病相似, 出现咳嗽、咳痰、咳血、气喘和胸闷等。此外, 螨进入尿道后还会引起泌尿螨病, 进入脊髓后引起脊髓螨病。

(3) 尘螨引起皮肤病^[9]

尘螨曾被发现存在于一些皮肤病灶中, 如疥疮和粉状疱疹、顽固性头顶皮炎、脂溢性湿疹和神经性皮炎, 还有的发现于健康人的耳朵上。尘螨还可以通过刺吸入的皮肤组织细胞、皮肤腺分泌的油脂等, 使皮脂腺导管上皮过度角化导致皮脂排出不畅, 从而使毛囊中滞留的皮脂胀破囊壁, 进入周围组织, 引发炎症反应, 造成炎症损害, 加上痤疮丙酸杆菌等细菌过度繁殖而产生痤疮。

(4) 尘螨作为传染媒介^[9-14]

尘螨除了直接致病外, 还能传染恙虫病、流行性出血热, 鼠性斑疹、伤寒、弓形虫病、立克次体病和狂犬病等各种疾病。因此, 螨虫对人的危害必须引起重视。

1.1.2 尘螨的形态及习性

根据1978年Krantz的蜱螨分类系统, 尘螨属于蜱螨亚纲(acari), 它的系统发育树如下:^[2]

节肢动物门(arthropoda phylum)

螯肢动物亚门(chelicerate subphylum)

蛛形纲(arachnida class arachnida)

蜱螨亚纲(order acari)

真螨目(acariformes)

粉螨亚目(acaridida)

麦食螨科(pyroglyphid)

注：这里的粉螨亚目等于另外一些分类系统中的无气门亚目(astigmata)。

· (1) 尘螨的形态及生长史

尘螨(house dust mite)包括粉尘螨(dermatophagoides forinae)、户尘螨(dermatophagoides pteronyssinus)、埋内宇尘螨(euroglyphus maynei)和仓储螨(storage mite)。

户尘螨，体呈长圆形，体长约240-280um,又称欧洲尘螨，是欧亚大陆上最优势的致敏性螨种。上海、北京、广州、哈尔滨等地调查表明，户尘螨也是我国居室优势螨种，存在于卧室的床、被、枕头以及地毯、沙发等处。

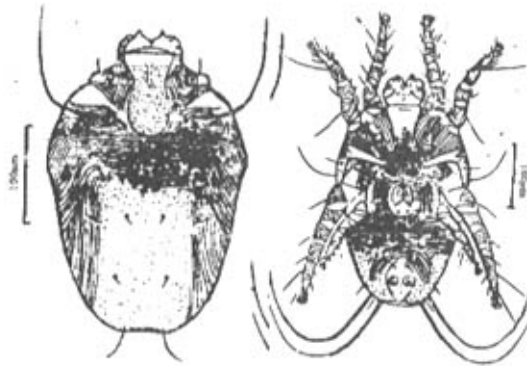


图1.1 户尘螨的形态图（背面和腹面）

粉尘螨，体椭圆形，较饱满，体长为285-360um，又称美洲尘螨，是美洲主要的致敏原，最早发现于动物饲料的下脚粉内，我国亦以下脚粉中较多，居室较少，国内各地都有分布。

埋内宇尘螨又称埋内欧尘螨和梅氏嗜霉螨，虫体大小为200-290um，该螨种多见于西欧，分布于高原地区，最早发现于棉子饼中，也普遍存在于卧室、羊毛衣物和被褥中，在我国和日本普遍存在。

尘螨的生活史分为五个时期,虫卵、幼虫、第一期若虫、第二期若虫和成虫五个时期。成虫 1-3 天内进行交配,雌虫一次生产卵 20-40 个,产卵期为一个月左右。雄螨存活 60 天左右,雌螨可长达 150 天。螨虫的成熟期也因季节不同而各异,如夏季气温高、湿度大,仅为 3~4 日,春秋季节则要 3 日~3 周。^[1,14,15]

(2) 尘螨的孳生环境

尘螨是嗜食性自生螨,营自生生活,以动物的皮屑、面粉、棉子饼、霉菌等粉末性食物为食,Bronswijk 和 Sinha 发现在饲养螨的饲料中加入皮屑和酵母利于尘螨生长。户尘螨广泛分布于居室和工作环境中,孳生于卧室、理发室、教室,存在于枕头、被褥、衣物、毛毯、沙发和地毯等处。

尘螨发育需要的温度在 10~32℃ 之间,最适宜的温度在 25℃±2℃。温度高时发育快,但是死亡率也高,屋尘螨在超过 35℃ 时逐渐死亡,在 44.5℃ 时 24 小时内全部死亡,50℃ 时 6 小时只存活 6%。然而温度低也不利于屋尘螨的生长,温度低于 20℃ 时发育缓慢,10℃ 以下停止发育和活动,在 -15℃ 条件下 6 小时死亡率 70%。

湿度是尘螨发育和繁殖的重要条件,是影响尘螨数量的决定性因素。每只尘螨约含水分 10 微克,占尘螨体重的 75%-80%,虫体透明(如图 1.2 所示),临界平衡相对湿度为 70% 左右,低于 33% 则导致失水死亡,高于 85% 易于霉菌生长。为了维持自身生理的完整性,必须使自身水分处于一个可耐受的范围之内,同时,由于尘螨个体小,相对表面积大,所以维持水分代谢十分重要。

尘螨经过以下途径得到需要的水分:食入含有水分的食物或游离水;经代谢产生的水;头足沟吸收的外界水。基上腺液从头足沟流向口前腔时,由于主要成分为 KI,能吸收环境中的湿度以平衡体内水分,当环境湿度下降时,基上腺液在腺孔口形成栓塞,可以防止水分失散。机体从微环境中经表皮主动或被动吸收水分,在维持水分平衡中也起着决定性作用。

尘螨存在于物品中,无论季节或空气中湿度的高低,尘螨都集中在微环境相对湿度 80% 左右的地方,各地区干湿度不同,降雨量不同,住宅的新旧不同,地面的构造不同,卧具的新旧、枕心的性质等均影响尘螨的数量。英国新式干燥的房屋中,灰尘中的尘螨数为 2 只/克,而旧式潮湿房屋中为 2336 只/克;哈尔滨调查表明即使卫生条件较好的家庭,因为使用有暖气又不向阳的楼房,尘螨数多达 298 只/克,而市郊即使使用火炕或者火炉取暖的平房,尘螨数量为 114 只/克,明显低于前者,可能因为火炕温度较高,使被褥、枕头及室内空气干燥,不宜于尘螨生长所致。^[14-17]

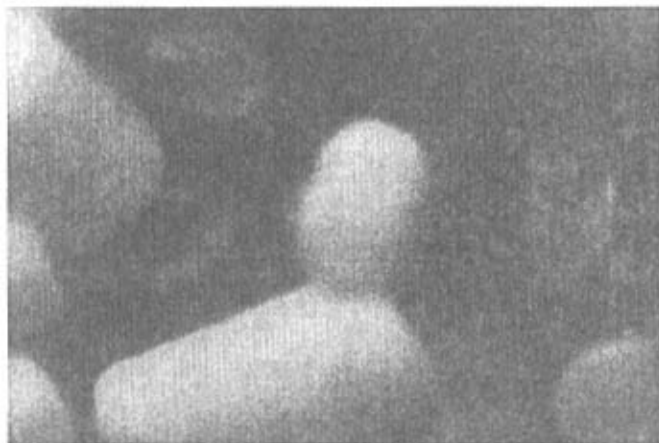


图 1.2 显微镜下的尘螨

在混凝土住宅和使用保湿性和气密性好的新材料的住宅，在各个季节都保持着人体较舒适的温湿度环境，通常为 15-18℃左右，相对湿度为 60%-80%，这个条件也适合尘螨的生长，在这种条件下，全年尘螨检出率的差异不大。据报道，我国台湾地区 75%的家居环境中都藏有尘螨，而且每克的灰尘中隐藏着 1 万只以上的尘螨，远高于诱发过敏气喘所需要的每克灰尘 100 至 1000 只以上尘螨的浓度。被褥、枕头的温度在入睡后 4 小时达到 25℃-29℃，湿度升高 5%-8%，为尘螨的生长提供了适宜的条件。

尘螨为负趋光性，光照和黑暗对尘螨的生长发育没有明显的影响，尘螨的散布主要是通过携带而进行的，人类的活动为尘螨的散布创造了良好的条件。因此，在现代居室对尘螨的防治是必需的。

1. 2 尘螨的控制方法

尘螨干预方法有3个相关目标：

- (1) 减少活螨的总量；
- (2) 降低螨过敏原的水平；
- (3) 减少人对前二者的暴露。

在特定的房间达到这3个目标的方法受很多因素影响：最重要的是价格、实施过程的难易程度、使用的化学物质安全性、使用干预方法的潜在效率。当房间内螨的数量极多、患者过敏反应的症状严重时，就同时采用多种方法，具体控制方法及依据如下^[2-9,18]。

(1) 降低室内相对湿度

将相对湿度(RH)控制在50%以下是控制螨及其过敏原水平最常用的方法,因为周围相对湿度是影响螨流行的最关键因素。螨要生存必须从周围获取足够的水分,在RH40%或50%、温度25~34℃的条件下,5至11天内,成年螨会因脱水死亡。Field研究证明了这一点,他发现山区国家或中东的北部这些干燥地区很少存在螨和螨过敏原水平。许多研究说明螨和螨过敏原水平的季节性波动与室内相对湿度的季节性波动平行,室内使用高性能吸湿机和空调机降低相对湿度可以减少螨的总量。在温带使用高性能吸湿机和空调机可将RH维持在50%以下以减少螨及其过敏原水平,在这种低湿度环境下,新地毯、床垫、枕头、沙发无助于螨的生长。在已经存在螨的房间,在干燥环境下螨将死亡,随着时间的推移,在上述地方常规吸尘和做清洁可减少过敏原蓄积。

(2) 使用包装套^[2,9,19-20]

用特殊的防螨材料包装床垫和枕头等是减少人暴露于尘螨及其过敏原的有效方法,尤其对于过敏患者,建议使用这一方法。包装材料由塑料、透气材料、很细的织物纤维或非织物合成材料构成,其中织物的孔径非常重要,理想的材料应该是舒适、透气的织物,这样的织物可渗透蒸汽并能阻止螨和螨过敏原通过。检测发现织物孔径小于10微米可减少Der f1(粉尘螨变应原)和Der P1(屋尘螨变应原)通过能力,幼螨的宽度一般大于50微米,因此,织物小于或等于20微米可阻止所有螨通过,Vaughan等通过电镜证实了这些特殊织物和合成材料的防螨性能。

Rains等对尘螨过敏原的检测发现:新合成材料枕头比新羽毛枕头使用1年后更易积累Der P1,非羽毛枕头比羽毛枕头含有的尘螨过敏原高5倍,其中Der P1高8倍。原因可能是羽毛枕头表面覆盖的织物很紧,阻止了尘螨的进入和尘螨在里面的繁殖。

(3) 床上用品的清洗、烘干和干洗

床单、枕套、毛毯、床垫套每周用等于或高于55℃热水洗一次可杀死螨和去掉绝大多数螨过敏原,温水或冷水清洗虽然不能杀死绝大多数螨,但是可去除绝大多数过敏原,因为绝大多数过敏原是水溶性的。清洗过程中加0.03%苯甲基苯甲酸酯(benzyl benzoate)和0.2%的桉树油(eucalyptus oil)也可杀死螨。然而,用桉树油清洗后衣物有异味并且持续时间为2~3天。

滚动烘干机杀螨的关键因素是维持在螨的致死温度上有足够长的时间,如果温度大于55℃ 时间维持10分钟,滚动干燥机可杀死所有螨。Chang等发现在空气和水中螨的温度和时间致死点是一样的,螨在60℃的空气中10分钟内也死亡。干洗是杀死螨的有效方法,但是,不能去掉所有过敏原。

(4) 地毯、窗帘和家庭装饰的更换

地毯、窗帘和家庭装饰织物积聚了碎屑残片和保持潮湿,为螨繁殖提供了理想

栖息地,因此在潮湿地区,应将地毯换为硬面,窗帘或遮光帘应换为百叶窗,家庭装饰织物应换为乙烯树脂或皮革垫,家具可用木制家具。

(5) 地毯真空吸尘

如果家庭不愿意或经济上不允许换地毯,应该每周真空吸尘一次,并经常更换吸尘器的袋,而且吸尘器的袋应是双层或高性能的空气过滤器或中央真空吸尘器末端通向户外以避免在吸尘过程中过敏原形成气雾。常规真空吸尘可去除表面的螨和过敏原,但不能显著减少活螨的数量,也不能去除深藏的过敏原。

(6) 蒸汽清洁地毯

如果温度足够高,可杀死螨并能去除表面的过敏原,然而,蒸汽清洁穿透地毯的深度常常有限,不能到达地毯垫或家装的织物纤维,而这些地方正是大量螨存在之处。事实上,蒸汽清洁可能在这些地方残留足够水分促进螨生长,从而产生反作用。

(7) 冷冻软玩具和小件物品

在-17℃至-20℃冷冻软玩具和小件物品(如枕头和特殊衣物)至少24小时是杀死这些物品上螨的有效办法。在家里冰箱冷冻后,可清洗这些物品以去除死螨和过敏原,在寒冷地带将床垫和枕头在室外放置24小时也是一个人们推荐的杀螨方法。

(9) 利用化学试剂防治室内尘螨

利用喷雾杀螨剂,能使螨变应原变性。Warner用提纯的苯甲酸鞣酸化合物作为杀螨剂,16例中有13例的地毯上Der P1含量显著降低,螨皮试反应显著降低,另一些杀螨剂,诸如苯甲酸卞酯、有机磷化合物等的使用可防治室内尘螨,但不能完全防治室内尘螨,并且每两个月就要使用一次。室内使用化学制剂的关键问题是制剂的安全性,制剂中活性成份中效率产品的形式,产品必须能够将其活性成份直接输送到螨生存的地方。常用的杀螨剂有苯甲基苯甲酸酯、四水合八硼酸二钠(disodium octaborate tetrahydrate)、钽试剂(sumethrin)、二氯苯醚菊酯(扑灭司林)、变性剂(鞣酸)等等。

(10) 使用防螨纺织品^[18-22]

因为居室内的纺织品是尘螨孳生的主要地点,通过在纺织品中加入具有杀螨或者驱螨作用的化学试剂赋予纺织品防螨功能,在使用纺织品的过程中实现防螨。用防螨剂Actiguard整理的产品在英国特拉斯堡大学的48间学生卧室内进行的试验,使用防螨处理的纺织品一年后过敏原仅为8%,而未使用的过敏原为100%^[23]。实践表明,通过使用防螨处理的纺织品可以减小过敏源的浓度,从而降低人对过敏源的暴露程度。

通过使用防螨纺织品不仅能够穿用纺织品的过程中方便的实现降低人体对尘螨过敏原的暴露程度,而且能够满足人们对舒适、安全生活的要求,开始受到人们

的关注,目前,已经有防螨效果良好的纺织品投放市场,并且具有广阔的前景。下面结合防螨纺织品的生产方法,介绍国内外防螨纺织品的研究情况。

1.3 防螨纺织品的研究现状和发展动态

防螨纺织品根据原理不同分为化学防螨和物理防螨,化学防螨是使用化学防螨剂杀死或者趋避螨虫,包括不让螨虫繁殖的杀螨法和诱杀法以及不让螨虫接近的驱避法;物理防螨主要是阻止螨虫通过的阻断法^[23-32]。

1.3.1 化学防螨

目前纺织品的防螨处理大多是化学防螨,即采用化学防螨剂对纤维或者织物进行处理实现防螨的效果。其中,化学杀螨法是重要的防螨措施之一,通过化学杀螨剂的作用直接触杀螨虫,也可以通过杀死真菌间接灭杀尘螨。因为只有在真菌的作用下皮屑等粉末性物质才能转化为尘螨的食物,因此杀真菌剂可以切断螨虫的食物链,抑制其繁殖,促使灭亡。诱杀法是先引诱螨虫,然后杀灭,这种引诱有性引诱、食引诱、产卵引诱和信息素引诱等。驱避法是使用一些带有使螨虫害怕的气味和味道的物质作为驱避剂,以DEET和 β -萘酚为代表。通过化学防螨剂实现防螨的方法有两种即防螨后整理法和功能纤维法。

(1) 后整理法

后整理法是最早用于纺织品防螨处理的方法,常规的整理技术有喷淋、浸轧、涂层等,关键在于防螨剂的选择和配制。防螨剂的种类决定了产品的防螨效果,表面活性剂和助剂的最优配比保证防螨剂与纺织品结合的牢固性,从而达到耐久的防螨效果。

大量的专利文献显示,日本较早地从事防螨后整理的研究。齐藤俊夫的专利“具有抗尘螨效果的纤维构造品的制造方法”(JP827671)中介绍,将经过退浆、精炼、漂白、丝光加工而制成的纯棉织物以80%的带液率浸在一种处理液中(75%的防螨剂与25%的尿素-甲醛树脂壁料形成的微胶囊)经轧液后在120℃下烘干2min,然后再在160℃中焙烘3min,得到防螨制品。陶山富义、童大龟三等关于“纤维制品用防螨剂”(JP892010)中描述道,将防螨整理剂分别溶解于“页岩焦油A”溶剂,以山梨酸溶胶2942S、庚烷溶胶100和十二烷基苯磺酸钙作为乳化剂,充分搅拌均匀一的防螨整理剂乳液。再将此防螨整理剂乳液剂与聚丙烯腈树脂、聚酯树脂、聚氨基甲酸乙酯的乳胶液进行混合,得到防螨处理液,将棉布和涤棉混纺布浸于防螨液中处理。

帝人公司、可乐丽公司、三菱人造丝公司、东洋纺公司等大型纺织公司以及诸

多染整公司都参与了这种防螨织物的开发。将防螨剂装入微胶囊中,将防螨剂吸附于硅石、碳酸钙等微细粉末上,都可以实现防螨剂与织物的粘合;或将防螨剂与有机硅氧烷等制成涂层液更便于使用等等,可谓方法多样。这类后整理所用防螨剂除DEET、 β -萘酚等之外,还使用异冰片、硫氰酸乙酯等化学物质和除虫菊提取物、桉树油、柿涩等植物性物质。日本《加工技术》介绍过多种防螨织物,东洋纺公司开发的防螨织物“阿罗斯托普”,具有很高的螨虫忌避率,并且安全性好,其另一商标“阿罗斯托普DX”产品不仅具有防螨性,还兼具抗菌防臭性;大和纺织公司开发的防螨织物“米拉克尔SH”和“比诺基弗莱休”用作羽绒被面、床单、毛巾被等,分别兼具抑菌功能和抗菌防臭功能;大和染工公司也开发有抑菌防螨织物;帝国化学产业公司还推出能同时防螨和消臭的整理剂;钟纺公司素以研究化妆品而著称,这家公司参照化妆品标准,选用安全性高、防螨效果好的药品,开发了防螨后整理织物“快眠梦中”,防螨效果好而且耐洗涤。

美国Dow Corning公司开发的季铵盐防螨抗菌剂DC-5700,化学结构为甲氧基硅丙撑十八烷基二甲基氯化铵,它的优势在于含有三个甲氧基,可以与棉纤维分子中的羟基作用,脱去甲醇而交联起来,因此获得较好的洗涤耐久性。

国内对防螨整理开发比较早的是北京洁尔爽高科技公司(原山东巨龙化工有限公司),该公司应用自行开发的整理剂SC-998整理纯棉和涤棉布,获得对螨虫100%的驱避率,并且具有抗菌作用。

后整理法生产防螨织物的工序简单,易于实现,适用范围广,不仅可用于涤纶、腈纶、粘胶等化学纤维,还可以用于棉、毛等天然纤维产品的防螨处理,因而得到广泛的应用,并且经久不衰。然而这种防螨产品由于防螨剂附着在织物的表面,耐洗涤性能差,而且防螨整理对织物的舒适性有影响。因此,目前的研究热点集中在加强防螨剂与纺织品的结合力,提高产品的耐久性。为了解决这个问题人们采用包括微胶囊化技术、粘合技术、交联技术等在内的各种技术,使防螨整理剂能在纤维表面形成一层弹性膜,从而具有较好的耐久性。

(2) 功能纤维法

新的织物防螨方法是在纺丝成形过程将防螨剂加入纤维中或者对纤维进行改性,制成防螨功能纤维,然后与棉、粘胶、Tencel、毛、涤纶或锦纶等纤维混纺,混纺纱用来织造防螨织物。

生产防螨纤维的具体操作方法有两种:一种是在聚合物聚合时加入防螨剂制成母粒后再进行纺丝,例如,将含有0.1~0.3%防螨整理剂二苯甲酮的乙烯-醋酸乙酯共聚物(84:16)和聚丙烯系聚合物混合得到母粒,然后与聚丙烯系聚合物混合用于纺丝。另一种方法是在纺丝原液或者纺丝过程中将防螨剂添加到成纤聚合物中,经纺丝制得防螨纤维,或者对纤维进行化学改性使其具防螨效果。

目前世界各国都在努力研究防螨功能纤维,20世纪90年代初,日本钟纺公司、帝三制药公司和东丽公司都开发了这一技术,英国Acordis公司先后开发了两种防螨抗菌纤维,并且得到市场认可。

钟纺公司以腈纶为基材,在其纺丝处于凝胶态时涂以DEET、除虫菊酚、二苯基醚或有机磷,使防螨剂进入纤维表层之下,提高了其防螨性;帝三制药公司是在未牵伸聚酯丝经防螨处理后,再进行加热牵伸而制出了防螨纤维;东丽公司在开发防螨材料上颇有成效,防螨絮棉“开巴克”、防螨被褥“克利尼克”是其系列产品。“开巴克”絮棉所用的防螨剂是特殊的季胺盐化合物和特定的除虫菊提取物,用这种絮棉和高密织物配合而开发的防螨被褥“克利尼克”在日本市场上很有声誉。开发者曾在第25届日本儿童过敏学会上发表过一篇关于这种被褥抑螨效果的论文,这项研究是针对涉及儿童哮喘症的22个家庭,分别使用“克利尼克”被褥和100%聚酯被褥,由患儿及其兄弟姐妹和父母进行对比试验,结果证明“克利尼克”被褥上的螨虫数对比样品的螨虫数少90%,证明了它的防螨效果。

1998年英国Acordis公司将Amicor Pure作为一种用于床上用品的高级抗过敏纤维,成功地推向市场。Amicor Pure被称为“late injection fiber technology”(后期挤压纤维技术)的新技术,添加剂在纤维被纺织前加入聚合物,使纤维成品中有分散极均匀的添加剂,该技术确保添加剂能够进入纤维结构,使其融于一体,而非简单覆盖于表面,因而使其在耐用性方面具有突出的优越性。该产品使用抗细菌的三氯生Irgacare(Triclosan)和抗真菌的托萘酯(Tolnaftate)两种添加剂。该纤维可以用于地毯、毛巾、衣物、床上用品、床垫等,大量临床试验证实Amicor Pure可以抑制室内过敏。它可以阻止真菌将皮屑转化为螨虫食物,从而阻断螨虫食物链,抑制其繁殖,进而促使其死亡,起到预防作用。Acordis最新又推出的抗过敏腈纶纤维Amicor Breathe,是一种抗真菌纤维,它可以防止螨虫菌落沾染被套、棉被、枕头、垫絮等,该纤维不含有有机抗菌剂氯代二苯醚(三氯生),这种纤维主要销往德国,对环境和人体非常安全,可以耐洗200次以上水洗。^[33]

在我国,陈少军的专利“一种具有杀螨抗菌作用的纺织品及其制造方法”(CN1327094A)中,通过化学反应在腈纶纤维接枝铜离子,并接上X-GL金黄 $C_{19}H_{24}N_3^+O$ 基团制得改性纤维,并以同样的方法在腈纶纤维上接枝铜离子,并接上X-GB蓝 $C_{20}H_{24}N_3^+O$ 基团,这两种纤维以及其他纤维混合在一起,经过开松、铺网等处理工序,制得具有防螨效果的无纺布。

上海石化股份有限公司通过将特定的防螨剂经特殊处理后添加到腈纶纺丝原液中进行共混,然后进行纺丝、干燥、定型,制得防螨效果良好的腈纶纤维并证明其优良的耐洗性。2003年上海东华恒逸研究院研究开发了防螨粘胶纤维,经北京军事医学科学院流行病学研究所测试防螨率达到95%以上,根据日本大阪卫生研究所法的标

准防螨率达70%以上即为具有防螨作用,该纤维的生产技术已经申请专利。

采用功能纤维生产的防螨织物,防螨剂镶嵌在纤维内部,在穿用和洗涤纺织品的过程,表面一层防螨剂被洗掉,又有新的防螨剂从内溶出补充,在织物表面又形成一层新的防螨层,发挥防螨作用,从而体现出优良的耐洗性。但是由于棉、毛等天然纤维不需要经过纺丝工序,限制了功能纤维法在天然纤维中的应用。目前天然纤维织物的防螨处理除了采用后整理法,还可以与防螨功能纤维混纺生产防螨纱线,从而用于防螨织物的织造。

1.3.2 物理防螨

避免接触尘螨是降低过敏症状的途径之一。最直接的隔离方式就是使用高密度织物,将枕头、床垫、被褥套入高密度被褥套内,这样不仅使内部的尘螨无法穿透隔离材料、无法以人类的皮屑为食,同时外界的尘螨也无法再进入床垫、枕头及被褥中进行繁殖,从而达到控制尘螨的目的。根据美国Virginia大学试验,布缝的孔径在53微米就可防止尘螨通过,当布缝的孔径在10微米以下就可以防止尘螨排泄物通过,最好的防螨材料是有弹性、透气的、很细的织物纤维或非织物合成材料

杜邦公司推出的特卫强Tyvek ADM专属防护材料,其单丝纤度最细可达0.5微米,细度约为头发丝的几十分之一,包括尘埃、液态水、油污、皮屑等均不能透过。螨虫身体大小在300微米,其粪便也在10-40微米之间,远远大于0.5微米,经国家权威机构上海预防医学研究院检测,特卫强具有永久性防螨功效^[34-35]。

日本东丽公司防螨被褥“克利尼克”的面料是一种典型的高密度织物,防螨试验证明同样条件下,缎纹织物通过量为40只、菱纹织物通过量为70只,“克利尼克”的面料通过量为0,证明其防螨效果良好。钟纺公司先后推出“克斯莫”和“基拉托”两种防螨织物,都属于高密结构。前者经纱为100%棉纱,纬纱新合纤“克斯莫α”是0.25旦的超细纤维,这种交织织物不让螨虫通过,多用作羽绒被和一般被褥的面料,后者是一种轻型高密度织物,经纱也是100%棉纱,纬纱新合纤“基拉托P”是一种聚酯中空纤维。随着高密织物的发展,对防螨功能纤维的开发有所促进,把防螨剂掺入聚合物,纺出超细纤维或超细芯鞘纤维,已成为开发高密防螨织物的急需材料^[36]。

目前,还没有关于我国自行研制开发高密织物用于防螨的报道,国内市场上认可度比较高的高密织物就是杜邦的特卫强。

高密织物法由于是通过物理方法来实现防螨,可以避免或者较少的使用化学试剂而使产品更具有安全性因而备受推崇,而且不会因洗涤影响产品的防螨效果,具有优异的耐久性。

综上所述,目前对防螨纺织品的研究,无论是后整理防螨织物还是防螨功能纤

维,日本的技术都处于领先地位,我国对这两种防螨织物的研究起步比较晚,已经取得一定进步,尤其是自行开发的防螨腈纶纤维和防螨粘胶纤维,但是我国对高密防螨织物的研发在我国还是处于空白,多是引进国外技术。

1.4 本课题的目的、意义和研究内容

1.4.1 目的和意义

目前国内对防螨功能纤维的研究仍然处于起步阶段,主要集中在对纺织用防螨剂配方的研究以及对防螨功能纤维的开发,上海石化和上海恒逸研究院分别研制出可以均匀分散于腈纶和粘胶中的防螨乳液,并已经用生产出性能稳定的防螨纤维。这些功能纤维可以用于纯纺或者直接织布,也可以与其他纤维混纺或者混织,满足了消费者对产品功能性的要求,提高了产品的附加值。但是对防螨剂的作用机理以及防螨功能纤维的实际应用没有深入地研究,包括防螨纤维在织物中的最优比例以及物理和化学处理过程中防螨效果的稳定性。

通过防螨纤维和其他纤维混纺,能够充分发挥防螨纤维的功能性,在保证产品防螨效果的前提下尽量减小功能纤维的用量,节约资源,降低成本,从而创造更高的经济价值;同时为了发挥各种纤维的各自的优势,实现优势互补。本课题以防螨粘胶为研究对象建立纱线中防螨纤维的含量与防螨效果的关系,探讨其中的最优配比,为实际生产提供依据。

织物在后处理和染整过程中要经历包括漂白剂、染料和各种助剂等在内的各种化学试剂的作用,这些作用都有可能起防螨剂变性,从而降低或者丧失防螨作用。因此,研究后处理和染整过程对防螨织物效果的影响具有实际意义。

1.4.2 主要研究内容

(1) 对纺织用防螨剂的品种及其它们对螨虫的作用途径进行探讨,研究防螨剂的作用机理。

(2) 研究防螨剂的添加对粘胶结构形态和物理机械性能的影响。

(3) 研究纱线中防螨粘胶纤维的含量对产品防螨效果的影响,建立二者的关系,并通过回归分析寻找最优配比,实现在保证防螨效果的前提下尽量减少防螨粘胶纤维用量,达到降低成本的目的。

(4) 分别研究精炼、漂白和染色作用下防螨效果的稳定性,为实际生产优化工艺提供参考依据。

第二章 防螨剂及其作用机理

最初, 螨虫的防治主要是针对农业中的有害螨类, 近10年世界各大农药公司开发的化学防螨剂主要有有机磷类、氨基甲酸酯类、拟除虫菊酯类、苯甲酰脲类, 还有吡唑类、哒嗪类、吡咯类、吡啶甲胺类、三唑类、咪唑类、双酰胺类、杀螨霉素类等^[24]。虽然目前已经开发出专门用于纺织品的防螨剂, 但是对于防螨剂的作用机理没有系统的报道, 本章总结了目前纺织品中使用较多防螨剂, 并从它们的作用途径角度探讨防螨剂的作用机理。

防螨剂对螨虫防治主要通过两个途径实现: 一是灭杀螨虫, 二是驱避螨虫, 因此防螨剂也可以分为杀螨剂和驱螨剂。

2.1 杀螨剂的作用机理

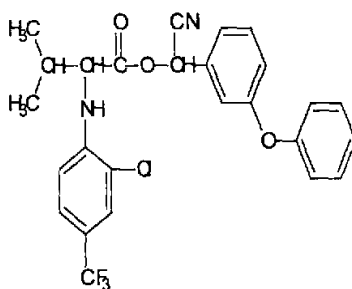
杀螨剂研究的一个重要方面是确定合适的靶位点, 主要是以破坏螨的神经官能、表皮、生长和发育以及繁殖来干扰螨的生命活动而使之死亡^[32,37-42]。

2.1.1 破坏螨的神经官能

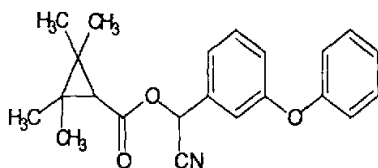
破坏螨的神经官能是杀螨剂杀螨的主要途径, 神经中毒症状包括: 震颤抽搐、麻痹和行为的改变。化学药剂在神经细胞之间的传递包括: 神经递质的合成和释放, 神经递质与神经传递介质的降解、再吸收过程密切相关。已知的和假设的螨神经传递介质有乙酰胆碱、 γ -氨基丁酸、真蛭胺、5-羟基基色胺、多巴胺(3-羟酪胺)和谷氨酸, 有可能开拓的神经化学靶标极多, 有传递介质或电压控制离子通道、传递介质合成、降解或再吸收途径和第二信使系统, 这些系统的任何官能障碍都会使螨的生理活动严重紊乱而迅速死亡。

(1) 作用于电压敏感的钠离子通道

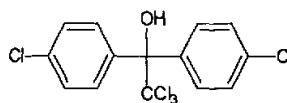
根据周围介质测定, 神经细胞的离子在周围介质的浓度、细胞膜对不同离子的渗透性和离子泵在细胞膜的活性存在差异。电压敏感的钠通道(vgSCh)是一个至少有8个药物结合部位的重要分子靶标, 由于膜钠导率的迅速增加是通过vgSCh来调控, 许多兴奋的细胞中就出现了快速的去极化状态和动作电位的传播。某些杀螨剂能在螨的神经正常活动过程中使钠离子通道保持开启防止关闭, 钠离子将畅行无阻, 连续进入神经原, 使螨由神经产生超兴奋, 最终抑制神经传导发生麻痹。典型的此类杀螨剂有拟除虫菊酯(如氟胺氰菊酯(Fluvalinate)、甲氰菊酯(Fenpropathrin))和有机氯化物(如三氯杀螨醇(Dicofol)等)就是通过这一途径作用的。



氟胺氰菊酯(Fluvalinate)



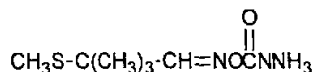
甲氧菊酯(Fenpropathrin)



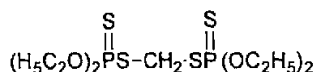
三氯杀螨醇(Dicofol)

(2) 作用于胆碱能的传递

胆碱能系统有3个基本组成:乙酰胆碱酯酶、乙酰胆碱和胆碱乙酰转移酶。某些化合物能作用于胆碱能系统:涕灭威(Aldicarb)中酸酯能使胆碱酯酶氨基甲酰化,乙硫磷(Ethion)属于有机磷酸酯杀螨剂,使胆碱酯酶磷酸化,并对丝氨酸的羟基基团起反应,这些作用都能使乙酰胆碱酯酶钝化,抑制乙酰胆碱酯酶同胆碱能系统相互作用。



涕灭威(Aldicarb)

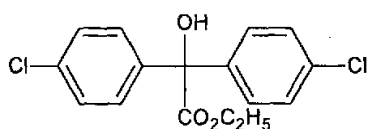


乙硫磷(Ethion)

乙酰胆碱受体 (nAChR) 是由两个等同的 α 和三个 β 亚基跨膜组成的五聚体蛋白, Ach 与 nAChR 结合后, 受体构象改变, 离子通道开启, 因此该受体是配体门控的离子通道。自 1991 年拜耳公司开发出吡虫啉后, nAChR 成为杀虫剂的热点靶标之一, 在其结构基础上进一步优化, 又先后开发出了其它几种烟碱类杀虫剂噻虫啉、噻虫嗪、噻虫胺和呋虫胺。另一种 nAChR 的兴奋剂是天然大环化合物多杀菌素 (Spinosad) 它来源于土壤放线菌多刺糖多孢菌 *Saccharopolyspora spinosa*, 在培养介质中经有氧发酵所获得的次级代谢产物,

有效成分是大环多杀菌素: spinosynA和spinosynD。实验证明它对昆虫存在快速触杀和摄食毒性,通过刺激虫体的神经系统,导致非功能性的肌收缩、衰竭,并伴随颤抖和麻痹,这种作用结果和烟碱型乙酰胆碱受体被激活的结果是一致的。

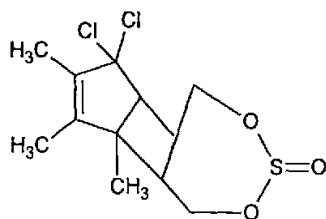
乙酰胆碱降解,保证了神经组织超兴奋,最后引起能量耗尽和痉挛,乙酯杀螨醇(Chlorpropylate)能通过胆碱能受体的结合而产生抑制胆碱能的传递作用。



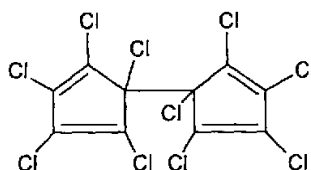
乙酯杀螨醇(Chlorpropylate)

(3) 作用于 γ -氨基丁酸(GABA)受体/氯离子载体

γ -氨基丁酸 (GABA, 4-氨基丁酸)是一重要神经递质抑制剂,对节肢动物的神经传导有抑制作用。杀螨剂作用于GABA,在较高浓度下引发突触GABA的释放,使细胞膜对氯离子的通透性增加,从而导致神经传导及神经、肌肉间传导受阻。在较低浓度时,杀螨剂可以介导谷氨酸介导的氯离子通道使神经元胞膜超极化,冲动传导受抑制,导致虫体麻痹死亡。GABA门控氯离子通道位于虫体中枢神经系统和外围的神经肌肉联结点处,是一个五聚膜蛋白且每一个亚基是由4个跨膜的疏水区以 α 螺旋的形式构成。这些GABA受体是杀螨剂的标靶,所产生的中毒症状和作用在受体上的兴奋剂是类似的,如极度兴奋、惊厥和足颤动。



硫丹(Endosulfan)



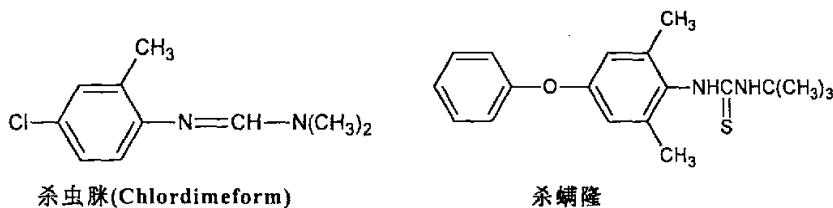
除螨灵(Dienochlor)

环二烯类的除螨灵(Dienochlor)和硫丹(Endosulfan),拟除虫菊酯中氟胺氰菊酯(Fluvalinate)联苯肼酯以及大环内酯化合物弥拜菌素(Milbemectin)都是 γ -氨基丁酸拮抗剂。它们通过与昆虫神经中枢细胞膜上的GABA受体结合而

阻塞神经细胞的氯离子通道,从而实现干扰中枢神经系统正常功能而导致虫体死亡。阿维菌素类是GABA的另一种受体配体,具有胃毒和触杀作用,它阻碍昆虫中枢神经系统的谷氨酸盐氯离子通道,结果导致大量的氯离子流入中枢细胞影响中枢传递,导致麻痹最终死亡。

(4) 作用于神经递质

已有充分根据确认,真蛎胺(2-氨基-1-(4-羟基苯)-乙醇)系节肢动物的重要神经递质、神经激素和神经抑扬调节剂。通常真蛎胺能的作用,包含环腺苷酸(CAMP)或肌醇三磷酸盐(IP3)细胞内第二信使的产生,它能调节蛎虫许多生理活动,影响摄食、行为活动和繁殖,模拟真蛎胺作用的化合物适用于开发对脊推动物低毒的杀蛎剂,主要功能为真蛎胺兴奋剂,能对真蛎胺受体产超兴奋作用,提高第二信使环腺苷酸(CAMP)水平,这类杀蛎剂有甲脒类的杀虫脒(Chlordimeform)和双甲脒、硫脒类杀蛎隆。



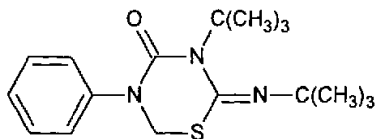
2.1.2 作用于蛎的表皮

蛎的外骨骼或表皮是蛎生存的基础,能固定骨骼肌,保护躯体免受伤害。防止病原穿透和躯体水份挥发,因此在蛎的成长过程中起重要作用。蛎有三次蜕皮期,每次都在20-羟基蛎皮素控制下,形成新表皮。

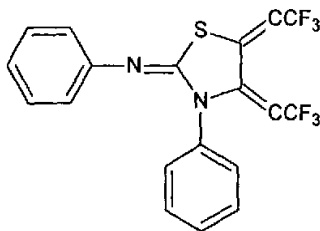
上表皮脂质具有不透水性,是维持生命所必需,如果表皮脂质合成和输送受干扰,脂质层组织遭破坏,脂质遭伤残、磨、吸收或液化都会使蛎体干化。矿油和干燥剂的应用,可以消除蛎保护上表皮的脂质层,使之失水致死,就是对这种治蛎靶标的开拓。

蛎的前表皮主要由几丁质和蛋白质组成,几丁质为N-乙酰葡萄糖胺聚合物,只有节肢动物和真菌才有,脊推动物中不存在,而葡萄糖-6-磷酸酯,由海藻糖衍生,是几丁质合成的基本原料,通过一系列预定步骤转变成尿苷二磷酸-N-乙酰葡萄糖胺,再经几丁质合成酶转化成几丁质。因此,能抑制几丁质的合成和进入蛎表皮来干扰蛎皮过程的化合物可以达到杀蛎的目的。这类杀蛎剂有苯甲酰脒类的氟蛎脒(Flufenoxuran)、杂环化合物噻嗪酮(Buprofezin)和氟蛎噻

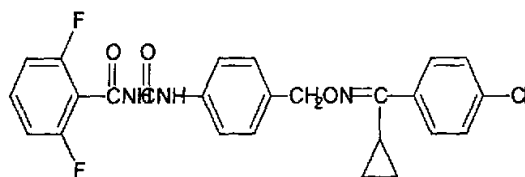
(Flebenzimine)等。



噻嗪酮(Buprofezin)



氟螨噻(Flebenzimine)



氟螨脲(Flufenoxuran)

2.1.3 干扰螨的生长和发育

(1) 对螨虫代谢的抑制作用

许多生物体内，线粒体电子传递中的氧化磷酸化是个很重要的过程，如NADH经由几种不同的酶复合物传递，最后把氧还原成水产生ATP, ATP是所有细胞的重要能源源泉。因此一旦这一线粒体呼吸过程受到抑制，就会对生物体的生命活动带来严重的后果。

这类杀螨剂是前体杀螨剂，一种是复合体抑制剂，它分解成有活性的代谢物，通过键合复合物辅酶氧化作用点，抑制电子传递链中复合物的线粒体呼吸作用，从而影响螨虫的代谢作用。如杀螨隆为一种前体杀螨剂，它代谢物通过键合在F₀部位而成为羰基二酰亚胺类化合物抑制线粒体ATP酶。另外有类似作用的还有灭螨醌、溴虫腈、啮螨醚、啮螨酯、啮螨酮、啮螨醚和吡螨胺。另一种是解偶联剂，它能够经过膜来转移产生能量ATP必须的蛋白质进而破坏蛋白质组成成分线粒体细胞膜的酸性物质，最终导致细胞的死亡。

(2) 对各种激素的作用

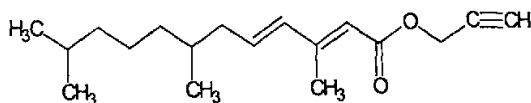
螨虫的激素是虫体内的分泌物，主要具有调节和控制虫体个体本身生理机能的

作用,如脑激素(前胸腺向性激素)、蜕皮激素(20-羟基蜕皮素)和保幼激素,破坏这些激素可以扰乱害虫的生长、发育,达到防治的目的。

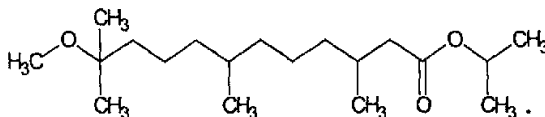
前胸腺向性激素(PTTH)是在脑神经细胞合成的蛋白质,很可能从蛹的心侧体释放,其同系物已经在蛹中发现,对前胸腺有兴奋作用,可以产生和释放对节肢动物发育不可缺少甾类化合物—蜕皮素。若前胸腺向性激素的正常功能发生紊乱很可能干扰蜕皮激素的合成和作用,从而导致蜕皮失败。

蜕皮素是由节肢动物前胸腺分泌的甾族激素。释放后,蜕皮素被转化成20-羟基蜕皮素(蜕皮甾酮),引起蜕皮和变态。蜕皮激素受体兴奋剂是非甾体蜕皮激素类似物,它模拟了内生蜕皮激素20-羟基蜕皮素的自然功能,加速蜕皮过程,从而引起虫体过早蜕皮而死亡。

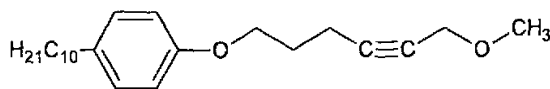
保幼激素的正常分泌,控制着蛹的生长和发育,确保有关幼虫(蛹)期蜕皮基因的表达,实现从一个发育期向另一发育期循序前进,也能促进某些雌成虫卵黄的产生。保幼激素产生的数量和时间选择甚为重要,若产生时间不适当或过量,就会使蛹生长异常而致死,若存在于卵中就有碍孵化和正常发育。因此,人们都希望开拓能直接干扰蛹生长和发育功能的保幼激素,这类杀蛹剂有橙花叔醇、烯虫炔酯(Kinoprene)、烯虫酯(Methoprene)、JH-388、苯流威(Fenothiocar)等。



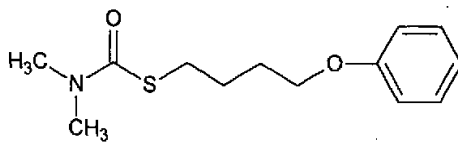
烯虫炔酯(Kinoprene)



烯虫酯(Methoprene)



JH-388

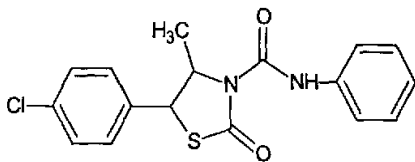


苯流威(Fenothiocar)

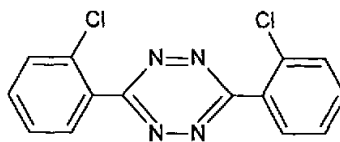
2.1.4 干扰螨的繁殖

螨的繁殖很独特，在适宜的条件下，会引起孤雌生殖，由交配过的雌螨繁殖的后代大多为雌性，而未交配雌螨繁殖的后代多半为雄性，抑制或妨碍繁殖的药剂都可成为螨害预防的手段。让螨接触化学绝育剂就有可能抑制产卵或产下不能孵化的卵。这类杀螨剂有四螨嗪(Clofentezine)和噻螨酮(Hexythiazox)和拟除虫菊酯等^[43]。

因为类酯化合物是螨卵的主要来源，通过破坏其合成或者使用，可以抑制螨卵的形成，从而控制螨虫的繁殖，季酮螨酯(Spirodiclofen)就是这样的杀螨剂，它可以抑制乙酰辅酶A羧化酶合成脂肪酸。



噻螨酮(Hexythiazox)



四螨嗪(Clofentezine)

2.2 驱螨剂的作用机理

驱避螨虫有嗅觉和味觉驱避之分，嗅觉驱避应用挥发性物质如信息素(pheromone)，味觉驱避应用有机酸等。但是较多的驱避螨虫是应用嗅觉和味觉的复合作用。

信息素是一种内激素，用于同种个体之间的信息交流，其中从害虫的控制剂角度研究较多的有性信息素、阻止产卵信息素和报警激素。通过性信息素，使雄螨无法辨认雌螨的方位，从而干扰它们的正常交配，阻止螨虫的繁殖；产卵驱避素可以阻止雌虫在同一位置再次产卵；报警激素是昆虫在遇到危险时，能释放出一种或数种化合物作为信号以警告其他个体^[24]。

目前，驱避剂的作用机理仍未被证实，可能有5种具体表现为：^[26]

- (1) 可能干扰和抑制昆虫对正常引诱性化学信号的反应;
- (2) 有些物质在低刺激强度(浓度)是引诱物, 在高刺激强度(浓度)时则变为驱避物, 对昆虫产生驱避作用;
- (3) 可能激活“无毒无味”感觉器, 驱避剂可使昆虫的某些化学感觉器产生兴奋;
- (4) 可能激活传送复杂行为方式的感受器系统, 使化学感觉神经原增加抑制频率;
- (5) 同时激活几个不同类型的感受器, 干扰昆虫的行动。

上述防螨剂有的同时具有杀螨和驱避作用, 目前使用的防螨剂多数是几种防螨剂的复配, 因此也同时显示杀螨和驱螨作用。

2.3 纺织品用防螨剂

纺织品用防螨剂时必须满足以下条件:

- (1) 安全性好, 特别是对过敏性体质的人和婴儿无过敏反应和无刺激性;
- (2) 对尘螨有高度活性;
- (3) 加工稳定性好, 能承受纺织加工过程中的加工条件 (如热, 酸碱和染色条件等);
- (4) 与其它助剂的配伍性好;
- (5) 耐久性好, 即耐洗涤和耐气候性良好。

用于纺织品防螨整理的防螨剂主要有以下几种: 冰片衍生物、脱氢醋酸、N,N-二乙基间甲苯酰胺 (DEET)、芳香族羧酸酯、二苯醚系、有机磷系列、酞酰亚胺系、拟除虫菊酯系以及一些天然防螨剂 (如天然柏树精油) 等。

本课题所研究的防螨粘胶所使用的防螨剂就是噻螨酮、噻嗪酮和拟除虫菊酯复配所得。

2.4 防螨剂的安全性

由于纺织品在使用的过程中和人体关系十分密切, 因此它的安全性也极为重要, 要求纺织品在使用的过程中对人体没有毒副作用, 防螨纺织品也不例外, 使用的防螨剂以及以它作为添加剂所得到的纺织品的必须对人体是安全的, 需要经过严格的毒性审查, 表2.1是日本规定的抗菌防臭剂及其产品的安全审查项目内容^[44-46]。

表2.1* 抗菌防臭剂及其产品的安全性审查项目

试验项目	毒性审查内容	试验的必要性
毒性试验	经口急性毒性试验 (LD ₅₀ 值)	⊙
	亚急性毒性, 慢性毒性和致癌性	○
	封闭性贴敷试验 (48h) 或者细胞毒性试验	⊙
皮肤刺激性试验		○
抗原性试验		○
食品卫生法相关试验	按食品卫生法规定的试验方法	○

注: ⊙全部试验 ○一次性试验结果 *该表经过整理

对于防螨剂以及含有防螨剂的纺织品也可以参考这个安全性审查项目表, 前面提到的纺织用防螨剂有些因为安全性达不到要求已经被淘汰, 如有机磷类。本文中所用的防螨剂根据GB15670-1995《农药登记毒理学试验方法》, 经上海市化学品毒性检定所测试证明具有较高的安全性, 具体检验项目包括大鼠急性经口毒性试验、家兔皮肤刺激试验和家兔眼刺激试验, 结果见表2.2, 具体实验报告见附录。

表2.2 防螨剂的毒性测试报告

项目	大鼠急性经口毒性试验	家兔皮肤刺激试验	家兔眼刺激试验 (滴眼后4s冲洗)
结果	LD ₅₀ >5000mg/kg	0	积分指数为9.5
评价	微毒类	无刺激性	轻度刺激性

2.5 本章小结

(1) 防螨剂通过对螨虫的触杀或者驱避实现对螨虫的防治。二者的机理不同: 杀螨剂主要是以破坏螨的神经官能、表皮、生长和发育以及繁殖来干扰螨的生命活动而使之灭亡; 驱避剂是在味觉、嗅觉以及信息素的综合作用下, 阻止螨虫接近或者抑制其繁殖。

(2) 驱避剂的作用机理具体表现为: 干扰和抑制昆虫对正常引诱性化学信号的反应; 驱避剂可使昆虫的某些化学感觉器产生兴奋; 激活传送复杂行为方式的感受器系统, 使化学感觉神经原增加抑制频率; 激活几个不同类型的感受器, 干扰昆虫的行动。

(3) 纺织品用防螨剂时必须满足以下条件: 对人体安全无毒; 对尘螨有高度活性; 加工稳定性好; 与其它助剂的配伍性好; 耐久性好, 即耐洗涤和耐气候性良好。

(4) 纺织用防螨剂必须是对人体安全的, 本文中所用防螨剂经权威部门测定是安全的, 具体检验项目包括大鼠急性经口毒性试验、家兔皮肤刺激试验和家兔眼刺激试验。

第三章 防螨粘胶纤维的制备和性能

粘胶纤维是以天然纤维素为基本原料，经蒸煮、漂打、制浆等工序制得浆粕，浆粕再经浸渍、压榨、粉碎、老成、黄化、溶解等工序制得纤维素粘胶，后再经纺丝、精练、烘干后处理工序制得再生纤维素纤维。粘胶纤维是一类历史悠久、技术成熟、产量巨大、品种繁多、用途广泛的化学纤维，根据纤维的结构和性能的不同，粘胶纤维可分成为普通纤维、高湿模量类纤维、强力纤维以及各种功能纤维。具有特殊功能的粘胶纤维是以粘胶为基体，添加各种试剂得到功能纤维，如阻燃粘胶纤维、甲壳素抗菌粘胶纤维、防螨粘胶纤维等。本文探讨的防螨粘胶纤维是以普通粘胶为基体，在粘胶制备过程中添加防螨剂，采用配套的熟成、纺丝、精练后处理工艺制得的具有防螨驱避功能的纤维。

3.1 防螨粘胶纤维的制备

3.1.1 防螨剂的配制和选用

防螨剂配制是生产防螨纤维的关键技术之一，它是由防螨添加剂、乳化剂和溶剂三部分组成，理想的乳化剂和溶剂以及三者最优配比可以使防螨添加剂均匀地分散于形成的防螨乳液中，保证防螨乳液与粘胶液的均匀混合。每种防螨添加剂都有各自的特性，因此要选用不同的乳化剂和溶剂，实际应用中防螨剂常常是几种防螨剂的复配，所以防螨乳液的配方成为研究热点。

本文中选用的防螨粘胶所使用的防螨乳液是东华大学恒逸研究院研究开发的，并申请了专利。将防螨添加剂（如噻螨酮、苧醚菊酯、噻嗪酮和吡虫啉中的一种或几种的混合物）按质量百分比0.5~20%的比例均匀分散于能与粘胶纺丝胶成分相容的非离子或者阴离子乳化剂中，乳化剂含量5~40%，后经具有亲水基团的溶剂溶解稀释得到防螨乳液。

3.1.2 纺丝工艺路线

防螨粘胶纤维的开发是在现有粘胶纤维生产工艺流程和主机设备的基础上，经黄化、后溶解、混合、IF过滤、中间桶、IIF过滤、脱泡等一系列工艺过程，纺丝胶经一定时间的熟成，达到纺丝要求的粘度、熟成度后，经纺前过滤送往纺丝机，经合理的欠伸分配，纤维在凝固浴中固化成形，后经精练、烘干等后处理工序，制得防螨粘胶纤维，工艺流程如图3.1所示。

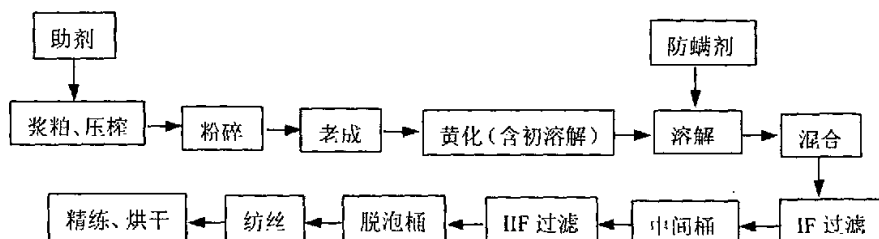


图 3.1 纺丝工艺流程

3.1.3 工艺控制

防螨粘胶纤维是在常规粘胶纤维生产线经过部分设备改进后生产的，要获得性能良好的防螨粘胶纤维必须解决以下技术难点：

- (1) 防螨液与粘胶共混的性能稳定、均匀；
- (2) 加强熟成、脱泡工艺控制，保证纺丝可纺性；
- (3) 后处理工序杜绝氧化处理，防止降低防螨驱避效果。

防螨粘胶是在常规粘胶的纺丝工艺上进行改进而制定的，在工艺控制中在以下几个方面和常规粘胶有所不同：

(1) 纺丝胶的制备

为了保证防螨剂与粘胶充分混合均匀、稳定，首先向规定量的防螨剂中加入一定量的软水，通过搅拌，使其混合分散均匀，将混合后的乳状液加入到定量的粘胶中，通过搅拌和循环等措施确保防螨剂与粘胶混合均匀。特别设计的混合外循环装置保证防螨剂与粘胶的充分混合，使防螨剂稳定均匀的分散与粘胶内部。

(2) 熟成、脱泡工艺控制

粘胶在搅拌、输送和过滤过程中会带入大量尺寸不一的气泡，如果不加以除去将加速粘胶的氧化熟成过程；在过滤过程中气泡也会破坏滤材的毛细结构，使凝胶粒子渗漏；成形时气泡会使纤维断头和产生疵点，而微小的气泡容易形成气泡丝，降低纤维强度。因此，必须严格控制粘胶中气泡的含量。

脱泡在真空脱泡机中进行，随着抽真空程度的增加，脱泡机内的气压减小，纺丝胶中的小气泡膨胀并相互结合形成更大的气泡，在浮力的作用下逸出纺丝液，达到脱泡的目的。然而，由于防螨粘胶中防螨乳液含有表面活性剂，降低气泡的表面张力，气泡分散成小气泡，从而降低了脱泡速度，影响了脱泡质量，生产中需要延长脱泡时间和加大真空度来保证脱泡效果。

防螨乳液中添加的乳化剂，一定程度上影响了纺丝胶的熟成时间，如图3.2所示，常规粘胶熟成45小时可以达到所需的熟成度，而防螨粘胶则需要60小时。这是由于配制防螨乳液时添加的乳化剂作为粘胶的一种变性剂，延缓了纤维素磺酸酯的凝固和分解。一方面乳化剂降低了化学反应速度，如磺酸酯的分解速度和纤维素的再生速度，另一方面它也延缓了 H_2SO_4 向纤维内部或者 $NaOH$ 从纤维内部向凝固浴的扩散速度。添加的防螨剂也使防螨粘胶的粘度变化不同于常规粘胶，如图3.3所示^[47-48]。

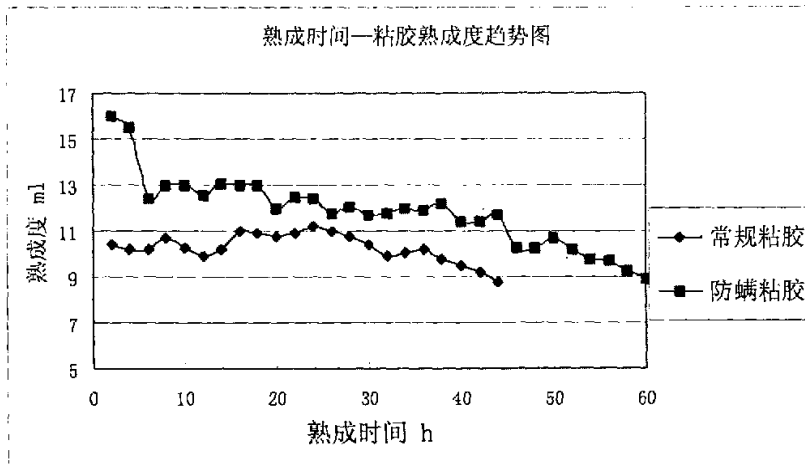


图3.2 熟成时间与熟成度的关系

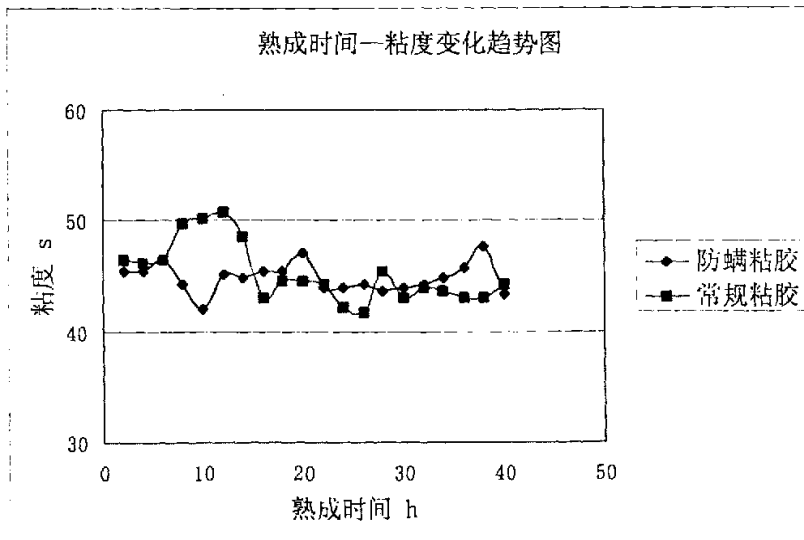


图3.3 熟成时间和粘度的关系

(3) 纺丝工艺指标

纺丝成形过程中, 粘胶经过喷丝孔进入凝固浴, 粘胶细流和凝固浴各组分相互扩散, 在盐渗透作用下促使凝聚的纤维素磺酸钠迅速凝聚和脱水, 浴液中存在的酸催化纤维素磺酸酯水解为纤维素。主要的纺丝工艺条件如表 3.1 所示。

表 3.1 防螨粘胶纤维的主要纺丝工艺指标

项目	指标
粘胶浆粕:	棉浆
纺丝胶组成:	α -Cell: $8.15 \pm 0.02\%$ NaOH: $6.0 \pm 0.1\%$
纺丝胶熟成度(10%NH ₄ Cl)	8.50-8.60
纺丝胶粘度 (落球粘度)	33-35 秒
纺前胶脱泡时间	20-24h
真空度	0.094MPa
熟成间温度	$18 \pm 1^\circ\text{C}$
熟成间相对湿度	$75 \pm 1\%$
纺丝凝固浴组成	Na ₂ SO ₄ $263 \pm 2\text{g/L}$
	H ₂ SO ₄ $128 \pm 1\text{g/L}$
	ZnSO ₄ $12 \pm 1\text{g/L}$
凝固浴温度	$50 \pm 0.5^\circ\text{C}$

(4) 精练、烘干工艺控制

在防螨纤维后处理过程中, 考虑到漂白液的强氧化性, 可部分引起防螨剂质变, 因此, 采取低浓漂白或去除漂白; 考虑到过高烘干温度容易引发防螨剂分解, 降低纤维的防螨效果, 采取低温长时烘干工艺。

3.2 防螨粘胶纤维的结构和性能

3.2.1 防螨粘胶纤维的形态结构

用光学显微镜观察防螨粘胶和普通粘胶的横截面(如图 3.4 所示), 与常规粘胶相比, 防螨粘胶的锯齿更深, 这与纤维的成形工艺有关。粘胶纺丝中所用的凝固浴由NaSO₄, H₂SO₄和ZnSO₄组成, 当纺丝胶从圆形喷丝中喷出时, 纤维素磺酸酯和硫酸发生分解反应, 析出再生纤维素。对于常规粘胶, 由于溶剂的扩散速度低于反应速度, 在纤维的表面首先形成皮膜, 溶剂通过皮膜向内部渗透, 形成截面结构不均匀

的皮芯层结构。内部粘胶反应时，反应中释放的二硫化碳和硫化氢气体作用于外层纤维素，在这种不均匀的力的作用下形成锯齿形。而防螨粘胶的成形速度大于常规粘胶，使内外层纤维素成形的不同步性加大，形成更深的锯齿，而在纵向形成更加明显的沟槽(如图 3.5 所示)。产生二硫化碳和硫化氢气体的反应如下：

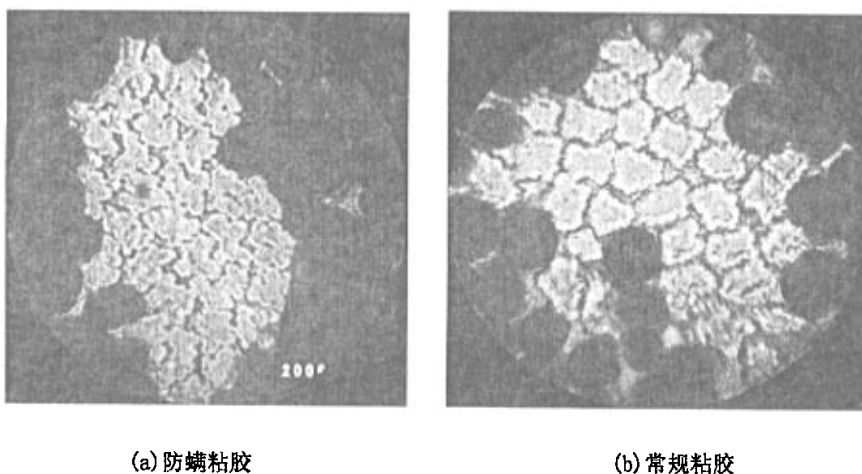
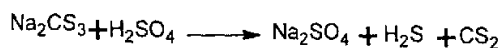
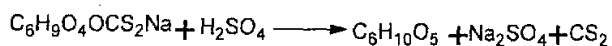


图 3.4 防螨粘胶和常规粘胶的横截面

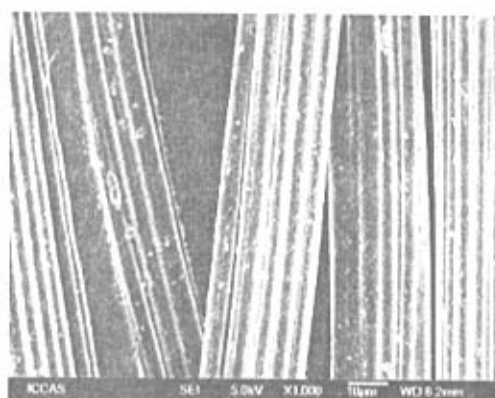


图 3.5 防螨粘胶的纵向形态(×1000)

图 3.6 为扫描电子显微镜下的防螨粘胶横截面，可以看出在粘胶内部防螨剂没有形成明显的团聚，说明防螨剂可以均匀分布在粘胶中，利于其充分发挥放螨作用，也利于保持粘胶原有的物理性能。图 3.7 为扫描电子显微镜下观察到的防螨粘胶的纵向形态，可以看到纤维表面附着有白色的颗粒状物质，可能是分布于纤维表面的防螨剂，在水洗和穿用的过程中可能会脱落。

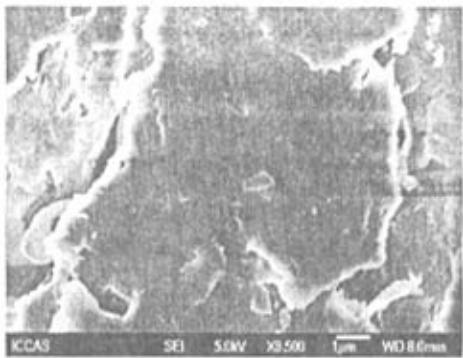


图 3.6 SEM 观察防螨粘胶横截面(×8500)

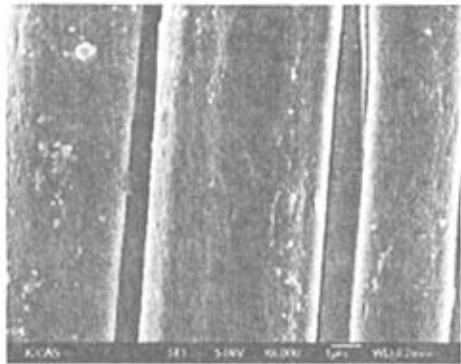


图 3.7 SEM 观察防螨粘胶纵向(×8000)

3.2.2 防螨粘胶纤维的性能指标

添加到粘胶中的防螨剂使粘胶横截面发生变化，也有可能引起其物理性能的变化，通过对比防螨粘胶和常规粘胶力学性能指标，探讨添加的防螨剂可能对粘胶力学性能产生的影响。防螨粘胶纤维和常规粘胶纤维性能测试结果见表3.2，它们的拉伸曲线分别见图3.8和图3.9。

表3.2 防螨粘胶短纤维质量指标

项目名称	1#	2#	3#	常规粘胶
干断裂强度 (cN/dtex)	2.43	2.59	2.42	2.33
湿断裂强度 (cN/dtex)	1.43	1.49	1.36	1.28
干断裂伸长率(%)	18.19	20.69	19.52	19.96
断裂功(μ J)	45.6	43.37	47.65	44.48
回潮率(%)		12.2		13

注：试验温度为17.5℃，相对湿度为37%

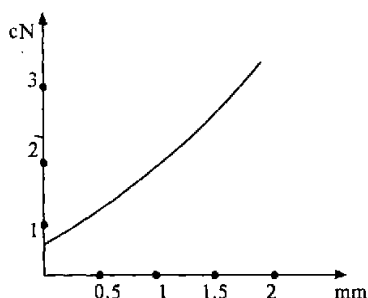


图 3.8 防螨粘胶拉伸曲线

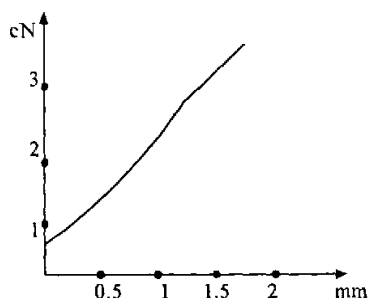


图 3.9 常规粘胶拉伸曲线

由表 3.2 可知,粘胶中加入防螨剂后,断裂强度、断裂伸长率和断裂功变化不大,从防螨粘胶和常规粘胶的拉伸曲线可以看出,二者的拉伸变化过程非常相似,说明防螨剂的添加对粘胶的力学性能没有影响。因为在粘胶的溶解过程中,加入防螨剂,通过循环和搅拌,防螨剂均匀分散到粘胶纺丝液中,但是二者并没有发生反应,因此没有化学键的断裂和生成以及这些化学反应所引起的大分子结构的变化。所以,防螨粘胶的纺纱和织造过程中可以沿用常规粘胶的工艺条件,从而利于防螨粘胶纤维的应用和防螨粘胶新产品的开发^[49-50]。

3.3 本章小结

(1) 防螨剂的选择和配制是防螨产品的关键技术之一,本课题所选用的防螨剂是噻螨酮、苧醚菊酯、噻嗪酮复配所得,按质量百分比为0.5~20%的比例均匀分散于能与粘胶纺丝胶成分相容的非离子或者阴离子乳化剂中,后经具有亲水基团的溶剂溶解稀释得到防螨乳液。

(2) 在防螨粘胶的制备过程中,防螨剂是在粘胶的溶解阶段添加到粘胶纺丝胶中,通过外循环和搅拌使防螨剂均匀分散于粘胶中。由于防螨乳液中含有表面活性剂加大了纺丝胶的脱泡和熟成的难度,因此生产中要延长脱泡和熟成时间,加大脱泡的真空度,从而达到有效的脱泡和要求的熟成度。

(3) 从防螨粘胶的横截面照片看到,它所形成的锯齿比常规粘胶更深,这是防螨粘胶的成形速度大于常规粘胶所致。由扫描电子显微镜观察防螨粘胶的横截面和纵向形态,发现纤维内部防螨剂均匀分布,没有形成团聚,而在纤维表面有部分防螨剂形成的颗粒,它们在洗涤过程中可能被洗掉,然而,防螨乳液的加入并没有引起粘胶物理性能的变化。

第四章 防螨粘胶纤维的功能性

从防螨纺织品的发展来看,日本一直处于领先的位置,对于防螨效果的测试和评价最早也是日本的相关行业制定的,本文中采用被纺织领域普遍认可的大府立卫生研究所法对防螨效果进行测试和评价。

纱线中纤维的含量不同会使其最终的防螨效果不同,纤维以及织物后处理过程中的碱、氧化剂以及染色等过程都有可能对织物的防螨效果有影响,本章着重探讨混纺纱中防螨粘胶纤维的含量与产品防螨效果的关系,以及强碱、氧化剂和染色对防螨效果的影响。

4.1 防螨效果测试方法和评价体系

传统上采用电清扫机吸引被褥上生存的螨虫并统计其个数。对于实用防螨织物,这种方法操作繁琐、耗费时间。1993年,日本服装制品质量性能对策协议会提出《防螨评价方法和标准》,1998年这一行业组织又提出《防螨织物忌避试验方法》,进一步对螨虫、培养基、饲养条件和计算方法等进行了严格的规定,地毯协会也提出自己的试验方法。

防螨效果测试包括螨虫死亡率评价法、忌避率评价法、螨虫增殖抑制率评价法和螨虫通过率评价法,并且各自有一定的评价标准(如表4.1)^[23-29]。

表 4.1 防螨效果的评价方法

评价分类	防螨实验法	评价方法
螨虫死亡率评价法	螨虫培植法	死亡率在 60%-90%以上
	残渣接触法	死亡率在 90%以上
	螺旋管法	死亡率在 50%-90%以上
螨虫驱避率评价法	大阪府立卫生研究所法	驱避率在 70%-90%以上
	阻止侵入法	驱避率在 80%以上
	玻璃管法	
其它	螨虫增殖抑制率评价法	抑制率在 60%以上
	螨虫通过率评价法	

4.1.1 螨虫死亡率评价法

评价螨虫死亡率的方法有螨虫培植法、残渣接触法和螺旋管法。这种杀螨效力试验条件简单,因为是强制性地使试验用螨与检测试样直接接触,因而容易确认药剂

用量与效力之间的关系,并且试验结果的波动性小。

在这一组方法中,螨虫培植法适用于测定纺织制品的防螨功能。这种方法如图4.1所示,取与培养皿底面积(直径为6cm)基本一致的待测样品3块作为试验组,再取1块面积相同的未处理物作为对照组,然后分别置于培养皿中,培养皿内周边涂抹白油与凡士林(1:1)混合物以防螨虫爬出,培养皿中心放入200个螨虫,立即计时,然后在培养皿中央放入螨虫饲料0.05g,30min后在解剖镜下观察螨虫击倒数,然后置于 $(25 \pm 1)^{\circ}\text{C}$ 培养箱内培养,分别于24h、48h、72h检查死亡螨虫数。如果对照的死亡率如大于20%,整个测试须重新进行。

残渣接触法亦称夹子法,如图4.2所示,用药剂处理滤纸,将滤纸裁成一定大小,对折成为 $10 \times 10\text{cm}$ 的纸片,中间放入30只螨虫,三面用夹子夹住,放置24h,测螨虫死亡率,这种方法适用于防螨剂的评价,也用于被面和床单等,是日本厚生省规定的最基础的杀螨试验法。

螺旋管法是制取5mL容量的玻璃螺旋管,先放入防螨试样200mg,再放入一定数量的螨虫和培养基,在一定时间后,测螨虫的死亡率。

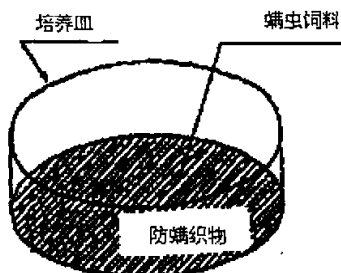


图4.1 螨虫培植法

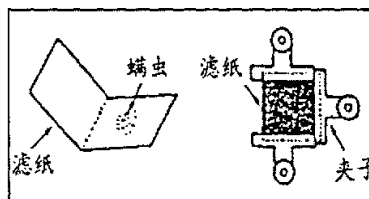


图4.2 残渣接触法

中国军事医学科学院流行病学研究所的张洪杰在残渣接触法基础上对杀螨效果测试方法进行改进,用可以封口的 $10 \times 10\text{cm}$ 的透明样品袋代替滤纸,将用杀螨剂处理过的待测样品放入样品袋中,10min、30min、1h、6h和24h分别观察螨虫死亡率,可以反映防螨剂或者防螨材料对螨虫的作用效果,这种方法同样可以用于纺织品杀螨效果的测试。

4.1.2 螨虫驱避率的评价方法

评价螨虫驱避率的方法,有大阪府立公共卫生研究所法、侵入阻止法、地毯协会法和玻璃管法,这类驱避效力试验是由螨虫的行动决定的,试验条件容易影响试验结果,可能存在波动性。

阻止侵入法适用于对地毯防螨功能的评价,如图4.3所示,取大小两个塑料培养

皿, 大皿外径90mm, 高15mm, 小皿外径35mm, 高10mm。大皿内放入有螨虫达1000只且均匀分布, 中间放小皿, 小皿内放置切好的防螨地毯试样并放粉末饲料(没有螨虫), 用食盐水调湿为75%RH, 在 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 恒温器内, 饲育24h, 计算生存的螨虫数。用对比试样进行同样的试验, 反复进行5次, 用各试验的活螨合计值计算出忌避率。

$$\text{忌避率}(\%) = \frac{\text{对照区螨虫数} - \text{试验区螨虫数}}{\text{对照区螨虫数}} \times 100\%$$

玻璃管法适用于防螨絮棉的评价, 这一方法如图4.4所示, 取长度为100mm、壁厚1mm、内径为20mm的玻璃管一段, 一侧粘贴胶带纸, 均匀附着0.01g粉末饲料, 先后塞入0.025g未加工棉(厚5mm)和0.04g防螨絮棉(厚20mm), 在另一端40mm以内放入1000只螨虫, 用高密度织物封住端口。将这一玻璃管在 25°C 、75%RH条件下放置48h, 求出忌避率。

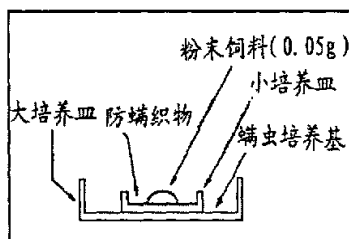


图4.3 阻止侵入法

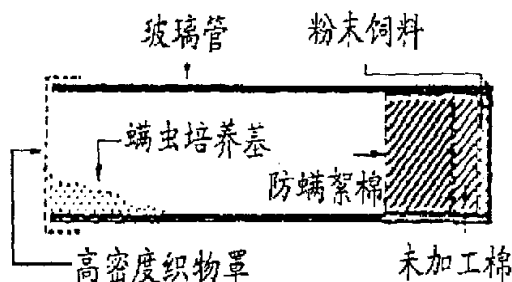


图4.4 玻璃管法示意图

评价织物防螨性能的方法还包括用培养基混入法测定螨虫增殖抑制率和用螨虫通过法定通过率。后者比较简单, 前者测试时取两个内径3.3cm、高1cm的培养皿, 分别放入防螨织物和对比试样, 分别散布均匀的螨虫培养基100mg和螨虫100只, 在 25°C 、75%RH条件下放置一定时间后, 测定两试样上的螨虫数, 则可求出增殖抑制率。

以上防螨测试方法都是源于日本, 在纺织领域普遍被认可并采用的主要有大阪府立公共卫生研究所法和夹持法。2003年7月15日, 中国农业部农药检定所颁布了《卫生杀虫剂药效试验测试方法及评价》, 其中包括附件“灭螨和驱螨药效试验方法和评价标准”, 但是到目前为止国内没有关于纺织品防螨的国家标准或者行业标准。

4.1.3 防螨粘胶纤维的防螨效果试验

本课题在对防螨效果测试中采用纺织领域普遍认可的大阪府立公共卫生研究所法。

测定防尘螨效果时,应选用对防尘螨整理剂敏感性有显著差异以及容易从室内检出的尘螨为原则,可供试验的尘螨为粉蛛螨(*Dermatophagoides Farine*)、普通谷螨(*Tyrophagus Ptrescentiae*)、南瓜螨(*Chelacaropsis Moorei*)。本课题实验中以粉蛛螨为测试对象。

(1) 实验仪器、药品和实验条件

实验仪器:

7个直径4cm的小平皿,1个直径12.5cm的大平皿,密闭干燥器,解剖镜(放大倍数1~4倍),解剖针,毛笔,酒盅,日光灯,圆头剪刀和尖头剪刀,药品勺等

药品:

NaCl, 专门配制的螨虫饲料

实验条件: $25\pm 2^{\circ}\text{C}$, RH75%的恒温恒湿的环境下进行。

(2) 尘螨的养殖

从尘螨的生活习性可以了解到,螨虫的生存和繁殖需要有合适的温湿度,实验室中尘螨养殖容器放置在 $25\pm 2^{\circ}\text{C}$, RH75%的环境中。为了加快尘螨的繁殖速度,可以将养殖容器置于 $25\pm 2^{\circ}\text{C}$, RH 85%的密闭的干燥器中(干燥器的底部是过饱和KOH溶液保证干燥器内湿度保持在85%)。

(3) 成螨自动分离与净化法^[51]

实验室养殖的尘螨中含成螨、若虫以及螨虫粪便和螨虫饲料等杂质,成螨的多少直接影响到计数的准确性、稳定性和测试中螨虫的扩散速度与螨虫的回收率。

军事医学科学院的张洪杰老师通过大量观察,找到一种尘螨自动分离和净化的方法。根据螨虫具有畏光的习性,将含有一定杂质的成幼混合体盛于小陶瓷酒盅,并置酒盅于白炽灯泡或日光灯管下约10min,成螨为避光而迅速向下移动,由于酒盅底部的斜坡形状使得成螨连续不断地向中心运动,结果形成个体较小的幼、若虫及饲料碎屑滞留在成螨虫体的上表层及外缘部位,此时用毛笔在解剖镜下重复分离数次,获得成螨比例平均达94%左右,并使螨虫得到高度净化。

(4) 测试装置和方法

取7只直径4.0cm的小平皿,其中1只为中心皿,余6只平皿围绕中心皿,在7只平皿底面及器皿上沿的各接触点用透明胶带粘连为一整体,摆放到直径12.5cm的大平皿内(见图4.5)。

在中心皿中放入试虫1000只左右,在周围6只培养皿中间隔放置经过防螨剂处理和未经处理(对照)的待测织物,其面积应与培养皿底面积一致并与平皿底部紧密接触,在织物的上面各放试虫饲料0.05g。本试验中待测物为防螨粘胶纤维则要将待测纤维剪成2~3mm长,均匀平铺于小平皿底部,厚度约1~2mm,在待测纤

维中心点上放 1 块直径 22mm 深色无污染的面料放置试虫饲料 0.05g，如图 4.5(b)。将试验装置放入盛有氯化钠过饱和溶液的干燥器中，在 RH75%，25±2℃ 的条件下培养 24 h，在解剖镜下计数螨量，螨的驱避率(R)按以下公式计算：

$$\text{驱避率}(R) = \left[1 - \frac{\text{处理组的螨虫数}}{\text{对照组的螨虫数}} \right] \times 100\%$$

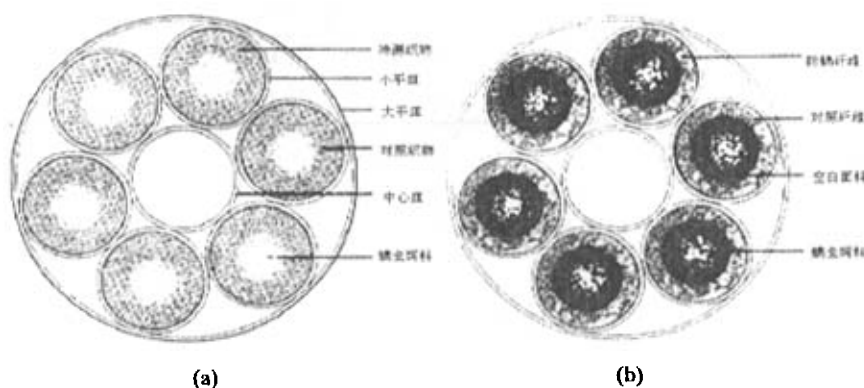


图 4.5 螨虫的驱避率测试示意图

(5) 螨虫驱避率测试中需要注意的问题：

a. 试样的准备

如上所述，对于织物采用图 4.5(a)所示的方法，纤维的防螨测试采用图 4.5(b)所示的测试方法，实验要求纤维或者布样需要紧贴小平皿的边缘才能确保测试的准确度，减小结果的波动。但是一些针织物容易产生变形和卷边，不容易控制布样的形状，很难保证试样贴紧平皿边缘，所以实际操作中要将其剪碎平铺于平皿底部，与纤维的防螨测试方法类似。

b. 计数问题

如果待测布样的密度比较小，螨虫可能进入布面的缝隙，增加了计数的难度。此时可以用毛笔将螨虫轻轻扫到深色的高密度的织物上，因为螨虫为白色，深色底布下容易计数。图 4.5(b)中饲料放在空白布样上，而不是直接撒到纤维中也是为了便于计数。在计数过程中，如果布上的螨量比较大，可以在滴上少量水，在水的表面张力的作用下螨虫不能活动，便于计数。

c. 试验的有效性

由于螨虫的驱避试验是在一定条件下的螨虫的自由行为，受外界因素比较大，以下几种情况下，实验将属于无效实验：

一是要求实验螨虫总数达 800 只以上，以保证试验结果的有效性，否则可能存在较大误差而认为无效；二是由于有些样品所用药物浓度过大，使螨虫只存在于中

心平皿，不向周围小平皿扩散，或者待测物和对照中的螨虫都很少，大量螨虫跑到大平皿中，此时试验也属于无效实验。

(6) 评价标准

大阪府立卫生研究所法规定驱避率大于70%的即认为具有防螨效果，并没有提供具体的评价方法，目前国内外关于防螨效果也没有统一的评价标准，因此本文根据经验对防螨效果进行分级如表4.2，以下即用此表评价防螨效果。

表4.2 防螨效果的评价标准

驱避率	100-90%	89-80%	79-70%	70%以下
驱避效果	优异	良好	有效	无效

(7) 防螨测试结果

对防螨粘胶进行驱避率测试，结果见表4.3，测试样品对尘螨的驱避率达到96.45%，具有优异的驱避效果。

表4.3 防螨粘胶的防螨效果

实验序号	螨虫总数	样品中螨虫数	对照中螨虫数	驱避率
1	961	32	929	96.56
2	1029	56	973	94.24
3	1059	15	1044	98.56
驱避率平均值		96.45		

4.2 防螨粘胶纤维的用量和防螨效果的关系

上一节的实验表明防螨粘胶纤维具有优异的防螨效果，但是在实际生产中完全采用防螨粘胶作原料织造纺织品成本比较高。而且，对于天然纤维的功能性，目前除了采用后整理的方法外，比较受青睐还有将天然纤维与功能纤维混纺再用于织造从而实现织物的功能性。同时，由于各种纤维不论是天然纤维还是化学纤维都有各自的优缺点，不同纤维的混纺可发挥各自的优点并克服其缺点，实现其性能的互补，满足人们对高感性、功能性服用纺织品日益增长的要求。本课题将防螨功能粘胶纤维和棉纤维混纺，一方面赋予棉织物防螨功能，棉纤维的使用还可以降低功能纤维的使用量，从而降低成本；另一方面防螨粘胶纤维和棉纤维同属于纤维素纤维，对人体肌肤有很好的亲和性，而且都能够生物降解，不会对环境造成污染。

本节通过考察混纺纱中的防螨粘胶的含量不同时的防螨效果，确定防螨粘胶的最佳比例，在保证防螨效果的前提下尽量减少功能纤维的用量。

(1) 防螨粘胶纤维和棉纤维的混纺

(a) 混纺方案设计

以规格为 $1.67\text{dtex} \times 38\text{mm}$ 的防螨粘胶短纤维和 $1.75\text{dtex} \times 29.7\text{mm}$ 的棉纤维为原料, 在环锭纺纱设备上, 纺制线密度为 40^S 的纱, 混纺纱中防螨粘胶的含量分别为 100%、80%、65%、50% 和 30%。

(b) 纺纱工艺

由于棉纤维中含有棉结等杂质, 开清棉过程中需要设定较大的转速, 而防螨粘胶纤维中很少有杂质, 为了有效的去除棉纤维中的杂质而又不损伤粘胶纤维, 我们采用精梳棉条与防螨粘胶纤维进行条混, 考虑到试纺原料的数量较少, 开清棉工序的棉卷是由人工铺成的, 具体的纺纱工艺流程如图 4.6。

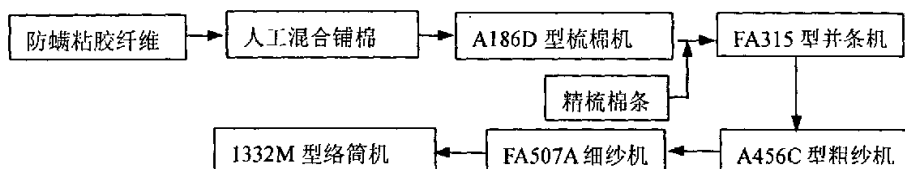


图 4.6 纺纱工艺流程图

(2) 混纺纱防螨效果测试及结果分析

采用日本大阪府立卫生研究所法, 依照前面介绍的实验方法测试尘螨驱避率, 测试结果见表 4.4。

表 4.4 防螨粘胶含量与防螨效果的关系

防螨粘胶含量	100%	80%	65%	50%	30%
驱避率/%	99.63	92.10	82.40	71.21	69.33

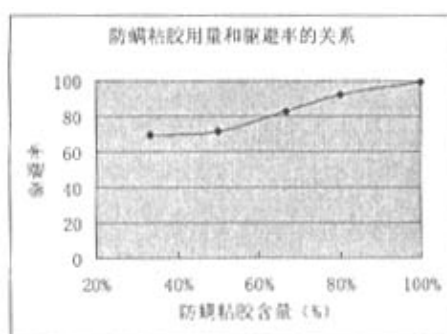


图 4.7 防螨粘胶用量和驱避率的关系

由表 4.4 和图 4.7 可知, 随着混纺纱中防螨粘胶纤维比例的提高, 其对螨虫的

驱避率呈上升的趋势。当全部用防螨粘胶时，驱避率可以达到 99.63%，显示出优异的驱螨作用；即使防螨粘胶含量降低到 65%，驱避率仍然能保持在 82.40%，根据评价标准，此时混纺纱仍具有良好的防螨作用；当纱线中防螨纤维的含量降低到 50%时，对螨中的驱避率只有 71.21%，只显示出较弱的驱螨作用，进一步降低防螨粘胶的比例时纱线不再具有防螨作用。

应用最小二乘法对以上实验结果进行回归分析，用 Matlab 计算回归方程为：

$$Y=18.07x^2+25.4935x+57.2353$$

其中 x 代表防螨粘胶的百分含量， Y 代表防螨粘胶纤维的含量为 x 时对应的混纺纱对螨虫的驱避率。

若要保证混纺纱具有良好的防螨效果即驱避率大于 80%，也就是方程中 Y 取 80，即

$$18.07x^2+25.4935x+57.2353 \geq 80, \quad \text{即 } x \geq 62.0365\%;$$

如果只要求纱线表现出防螨效果，即驱避率大于 70%，则

$$18.07x^2+25.4935x+57.2353 \geq 70, \quad \text{即 } x \geq 39.1948\%.$$

由以上计算可知，当纱线或者织物中防螨粘胶的含量达到 39.1948%时，产品就能表现出防螨效果，当这个比例达到 62.0365%以上时，产品则具有良好的防螨效果，

4.3 防螨织物的耐洗性

对于功能纺织品，功能的耐水洗性能是评价其作用的主要指标。根据前面的研究，当防螨粘胶含量低于 50%时，根据评价标准，产品不再具有防螨效果，因此，在本节对防螨织物耐水洗性能的研究中，只探讨防螨粘胶含量大于 50%的织物。

在针织圆机上将防螨粘胶混纺纱织成汗布进行耐水洗实验，实验程序参照标准 GB8629-88《纺织品试验时家庭洗涤及干燥程序》。

实验条件如下：

洗涤机械：YG701A-1 型织物缩水率实验机；

洗涤剂：普通家用洗衣粉，每次用量 10g；

洗涤温度和时间：(40±3℃) × 20min；

烘干温度和时间：80℃ × 40min；

对洗涤不同次数的织物分别作防螨效果试验，结果如表 4.5。

表 4.5 水洗不同次数的织物的防螨效果

防螨粘胶的含量(%)	洗涤前的驱避率(%)	洗涤5次后的驱避率(%)	洗涤10次后的驱避率(%)	洗涤20次后的驱避率(%)
65	82.4	80.0	78.5	68.6
80	92.0	88.6	85.2	78.4
100	94.3	92.5	90.6	77.0

根据表 4.5，经过 20 次洗涤以后虽然织物对螨虫的驱避率有一定程度的下降，但是仍然能够保持在 80%左右，表现出良好的防螨效果，洗涤次数和驱避率的关系曲线如图 4.8 所示。

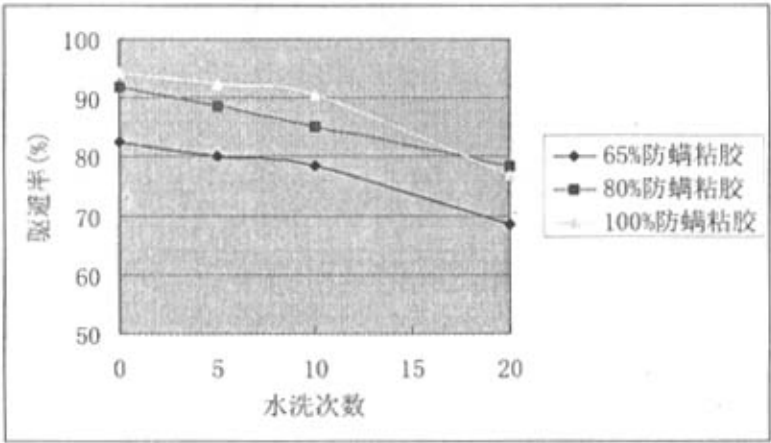


图 4.8 水洗次数和防螨效果的关系

由水洗次数和防螨效果的关系曲线可以看出，防螨粘胶含量为 100%的织物经过 10 次水洗后对螨虫的驱避率变化不大，进一步加大水洗次数，防螨效果下降比较明显，其它两种比例的混纺纱也呈现出类似的趋势。因为纤维表面防螨剂被洗涤消耗后，纤维表层的防螨剂继续补充上来发挥作用，这一阶段洗涤对驱避率影响不大。随着水洗次数的增大，织物对螨虫的驱避率开始有明显下降，因为当表面和距离表面比较近的纤维层的防螨剂被消耗掉后，纤维内层的防螨剂虽然还可以继续发挥作用，但是由于距离表面比较远，其效力明显不如表面和表层的防螨剂所表现的防螨效力，所以对螨虫的驱避率呈现出下降趋势。

这也反映出，虽然防螨剂可以均匀分散在粘胶纤维中，但是它没有能够牢靠的与纤维大分子结合，在水洗和助剂的作用下防螨剂可能脱离粘胶表面而降低纤维的防螨效力，从而出现水洗防螨效果使降低的现象。在以后对防螨剂的开发和应用中应该注意防螨剂和纤维的化学结合，这样可以获得更加理想的耐久性。

4.4 精炼对防螨效果的影响

当粘胶纤维与棉纤维混合时，由于棉纤维中附有5%左右的其他物质，称为棉纤维的伴生物和杂质，它们影响织物印染加工时的染料渗透性、吸附性和穿着时的吸湿性及手感，必须在染色前的练漂中去除。精炼是在碱的作用下使纤维上的天然杂质发生一系列物理化学变化而被除去的过程，但是这个过程当中的强碱作用是否与防螨剂发生作用从而影响防螨效果值得探讨^[52]。

本节以防螨粘胶纤维含量为100%的汗布为研究对象，主要考察精炼过程中NaOH对防螨效果的影响。用不同浓度的NaOH处理试样，得到四个样品，具体工艺条件如表4.6，分别测试其驱避率，分析NaOH处理对防螨效果的影响。

表4.6 精炼工艺及其对应样品的防螨效果

NaOH浓度(g/L)	0.5	2	4	8
温度(℃)	95	95	95	95
时间(min)	30	30	30	30
助剂g/L	2	2	2	2
浴比	1: 20	1: 20	1: 20	1: 20
驱避率(%)	93.5	96.0	93.7	97.4

从表4.6可以看出，虽然强碱NaOH浓度的变化幅度很大，从0.5g/L的稀碱溶液到8g/L，防螨粘胶的驱避率的变化却很小，而且都保持在90%以上，表现出优异的防螨效果，说明选用的防螨剂能够耐强碱作用，它对防螨纤维的功能性的影响因子比较小，也正是这种防螨剂能够耐强碱的性能使其能够应用于粘胶纤维，因为粘胶纤维是在强碱性条件下制备的。所以在以后的工艺调整中，可以根据其他的参数要求来确定氢氧化钠的浓度，而忽略其对防螨剂的作用。

4.5 漂白对防螨效果的影响

在粘胶纤维或者织物的后处理过程中有可能要经过双氧水、次氯酸钠等漂白的处理以达到要求的白度，但是这一过程很有可能使防螨剂氧化变性，从而影响其防螨效果。本节以防螨粘胶纤维含量为100%的汗布为研究对象，以H₂O₂为漂白剂，对漂白工序中的过氧化氢的浓度进行单因素分析，探讨它对防螨效果的影响程度。

单因素试验中，H₂O₂浓度的取值分别为0.5 g/L，1 g/L，1.5 g/L和2 g/L，其它参数依据经验值分别为：^[52]

时间 40min

温度 90℃

浴比 1: 20

不同漂白工艺条件下所得各个样品的防螨效果如表4.7所示。

表4.7 不同漂白工艺处理后样品的防螨效果

H ₂ O ₂ 浓度(g/L)	0	0.5	1	1.5	2
驱避率(%)	93.8	82.5	76.6	63.7	64.4

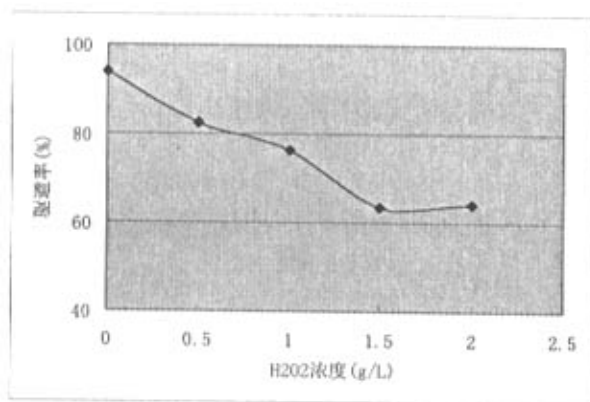
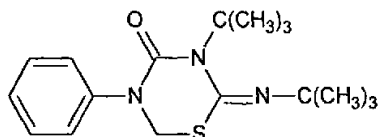


图4.9 H₂O₂浓度与驱避率的关系曲线

从图 4.9 看出经过双氧水漂白的防螨粘胶的驱避率有明显下降,而且随着双氧水浓度的加大,驱避率越来越小,这与防螨剂的主要成分噻嗪酮有关。噻嗪酮的化学分子式为: [38]



其中 S 处于负价态,这种状态下它容易被氧化而使S-C键断裂而变性,漂白过程中的氧化剂作用于这个不稳定的分子键,改变了其分子结构,使它丧失了防螨效力。但是,因为防螨乳液是几种防螨剂复配而成,噻嗪酮失效后其它防螨剂仍然发挥作用,但是整体防螨效力大不如从前。

图 4.9 还表明,在双氧水浓度小于 0.5g/L 的范围内,驱避率从原来的 93.4%降低到 82.5%,此时仍然具有良好的防螨效果,直到浓度升为 1g/L,粘胶的驱避率仍为 76.6%,能够满足防螨要求,当H₂O₂的浓度加大到 1.5g/L时,驱避率已经低于要求的 70%,失去了防螨效果。因此,在这种防螨粘胶的生产和加工过程应该注意漂

白工艺的优化，使用轻漂或者直接去除漂白工序，以免削弱产品的功能性。

4.6 染色工序对防螨效果的影响

我们选用活性染料染防螨粘胶，探讨染色工艺中，不同的染料和不同的颜色可能对防螨纤维效果的影响，具体是用活性 K 系列和活性 X 系列染料分别染色，比较防螨粘胶对尘螨的驱避率。

(1) 实验原料和工艺^[53-56]

染色原料为 40^S防螨粘胶纯纺纱。

染料：1 号染料为活性 K 系列（活性红 K-2BP，活性黄 K-4G，活性蓝 K-GB，活性黑 K）

2 号染料为活性 X 系列（活性红 X-3B，活性黄 X-R，活性蓝 X-BR，活性黑 X）

染色处方：

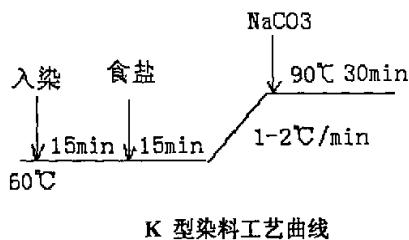
浴比 1: 20

纯碱: 10g/L

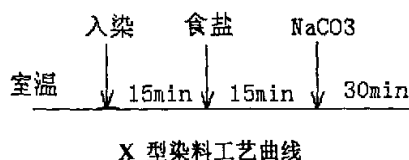
染料浓度: 4% (o.w.f)

元明粉: 50g/L

染色工艺曲线：



K 型染料工艺曲线



X 型染料工艺曲线

(2) 染色后样品的防螨效果

表 4.8 经活性 K 系列染料染色后防螨粘胶的驱避率

样品	染色前	活性红 K-2BP	活性黄 K-4G	活性蓝 K-GB	活性黑 K
驱避率(%)	93.82	85.73	92.05	87.05	76.24

表 4.9 经活性 X 系列染料染色后防螨粘胶的驱避率

样品	染色前	活性红 X-3B	活性黄 X-R	活性蓝 X-BR	活性黑 X
驱避率(%)	94.44	88.36	90.27	83.29	74.38

由表 4.8 和表 4.9 可知,对于防螨粘胶染红色、黄色和蓝色,分别上染着三种颜色后,对螨虫的驱避率分别有一定程度的下降,但是变化不大,都能保证粘胶的防螨功能。这种下降是因为部分防螨剂在染液的反复作用下脱离了纤维表面,并没有像漂白工序那样由于氧化剂使防螨剂氧化变性,引起防螨效果的明显下降。而且虽然活性 K 系列和活性 X 系列两种染料的化学成分不同,但是并没有因此引起防螨效果的差别,说明染色过程中防螨剂并未与其他化学试剂发生化学作用。

然而,防螨粘胶染黑色后,无论是活性K还活性X,驱避率都有大幅度的下降,这与螨虫本身的生活习性有关。有实验表明,在相同条件下,用黑布诱集螨虫的数量比其他颜色的布所诱集螨虫的数量明显多,黑布诱集螨数是蓝布的 6.3 倍。这说明,螨虫本身喜欢在黑色布面上聚集,反映在螨虫驱避率实验中就是黑色防螨粘胶对螨虫的驱避效果不如其它颜色的布。这也为生产厂家提供参考,提醒生产者,在生产防螨纺织品的时候尽量避免使用黑色,以免由于颜色原因降低产品的防螨效果 [35]。

4.7 漂白工艺的工艺优化

由以上分析可知,在纤维和织物的后处理过程中,NaOH和部分活性染料的作用对产品防螨效果的影响不明显,而经过H₂O₂漂白以后织物的防螨效果明显下降,因此在实际生产过程中要使用合适的氧漂工艺。本节根据前面的实验和工厂提供的经验值应用正交分析和方差分析对氧漂工艺进行优化,寻找适合防螨粘胶纤维的氧漂工艺。

根据上述对过氧化氢浓度的单因素分析结果确定正交实验中H₂O₂浓度的水平,其它工艺参数(包括时间、温度和浴比)水平由工厂经验值确定。因此,本试验采用正交设计试验方案中的L₄(2³)正交设计表(如表 4.11 所示),漂白工序正交实验设计的因子编码表如表 4.10^[57-58]。

表 4.10 漂白工序正交实验设计的因子编码表

因子	H ₂ O ₂ 浓度 (g/L)		温度 (°C)	时间 (min)	浴比
	A	B	C	D	
编码	1	0.5	90	40	1:20
	2	1	100	60	1:40

表 4.11 漂白工序正交设计试验的正交设计表

因素 列 号 实验号	A		B		C		D	
	1	2	3	4	5	6	7	
1	1	1	1	1	1	1	1	
2	1	1	1	2	2	2	2	
3	1	2	2	1	1	2	2	
4	1	2	2	2	2	1	1	
5	2	1	2	1	2	1	2	
6	2	1	2	2	1	2	1	
7	2	2	1	1	2	2	1	
8	2	2	1	2	1	1	2	

按照正交实验表设计的工艺分别处理防螨粘胶，对所得样品分别测试其防螨效果，对驱避率进行统计分析计算，结果见表 4.12。由于直观分析方法仅仅是定性分析各个因子的影响大小，而方差分析能够在一定的水平下，相对定量地比较各个因子影响的显著性大小，因此本试验采用方差分析方法，其基本原理是：先将试验结果的总偏差平方和分解为各因素以及误差的偏差平方和，然后求出 F 值，再应用 F 检验法判断显著性，对驱避率的方差分析见表 4.13。

表 4.12 正交试验结果和计算

因素 列 号 实验号	A B C D							驱避率 (%)
	1	2	3	4	5	6	7	
1	1	1	1	1	1	1	1	84.26
2	1	1	1	2	2	2	2	79.83
3	1	2	2	1	1	2	2	81.23
4	1	2	2	2	2	1	1	78.08
5	2	1	2	1	2	1	2	76.89
6	2	1	2	2	1	2	1	74.99
7	2	2	1	1	2	2	1	76.15
8	2	2	1	2	1	1	2	73.26
K_{1j}	323.4	315.9 7	313.5	318.53	313.74	312.4 9	313.4 8	$T=624.69$ $\bar{y}=78.09$
K_{2j}	301.29	308.7 2	311.1 9	306.16	310.95	312.2	311.2 1	
$\overline{K_{1j}}$	80.85	78.99	78.38	79.63	78.44	76.12	78.37	
$\overline{K_{2j}}$	75.32	77.18	77.80	76.54	77.74	78.05	77.80	
R_j	22.11	7.25	2.31	12.37	2.79	0.29	2.27	$S_T=89.0$ 98
S_j	61.107	6.570	0.667	19.127	0.973	0.010	0.644	

表 4.13 对驱避率的方差分析

方差来源	平方和 S	自由度 f	均方和 $\bar{S}$	F 值	α 值	显著性
A	61.107	1	61.107	138.774	0.0013	高度显著
B	6.570	1	6.570	14.921	0.0306	一般显著
C	19.127	1	19.127	43.438	0.0071	高度显著
D	0.973	1	0.973	3.856	0.1443	不显著
e	1.321	3	0.440			

由表 4.13 可知， H_2O_2 浓度对螨虫驱避率的效果影响显著性较大，其次是氧漂时间和温度，氧漂中浴比对防螨效果影响不大。所以，对实验结果影响显著的因素 H_2O_2 浓度应该选最好的水平，由于 $K_{1A} > K_{2A}$ ，故因素 A 的水平 A_1 比 A_2 好。

类似可得, 因素C的水平是 C_1 比 C_2 好, 对于因素的水平也是 B_1 比 B_2 好。对于作用不显著的因素, 可以根据提高效率、降低消耗等方面考虑任取一个水平, 此处对作用不显著的因素D可以选 D_1 , 从而确定防螨粘胶氧漂优选的工艺条件为 $A_1B_1C_1D_1$, 即 H_2O_2 浓度 0.5g/L, 漂白时间 40min, 漂白温度 90℃和浴比 1: 20。

以上在优化漂白工艺时以防螨粘胶对尘螨的驱避率为评价标准, 但是优化得到的工艺条件中过氧化氢的浓度为 0.5g/L, 在对棉纤维的漂白中不能得到很好的白度, 因此棉纤维和防螨粘胶纤维的混纺产品应该尽量避免高白度的产品, 也可以将防螨粘胶和其它对漂白要求不高的纤维混纺, 如涤纶等。

4.8 本章小结

(1) 本章首先对目前存在的几种防螨效果测试方法和评价体系进行介绍, 本文采用纺织领域普遍认可的日本大阪府立卫生研究所法测试纺织品的防螨效果, 并详细介绍了测试方法和步骤。

(2) 本章主要对防螨粘胶纤维的防螨功能从几个方面进行探讨:

(a) 探讨混纺纱中防螨粘胶的不同含量对最终纱线防螨效果的影响, 结果显示随着混纺纱中防螨粘胶含量的降低, 其对螨虫的驱避率有下降的趋势, 当混纺纱中防螨粘胶的含量达到 62%时纱线则显示出良好的防螨效果;

(b) 研究了防螨粘胶的耐水洗性能, 在经过 20 次水洗以后, 它仍具有防螨效果, 表现出良好的耐水洗性能;

(c) 考察了后处理和染色过程中化学作用对防螨效果的影响, 发现强碱和染色对防螨率的影响不大, 然而氧漂后纱线对螨虫的驱避率明显下降, 所以在漂白工艺中要注意工艺的优化;

(d) 采用正交实验设计方法和方差分析方法优化防螨粘胶的氧漂工艺, 确定工艺参数分别为 H_2O_2 浓度 0.5g/L, 漂白时间 40min, 漂白温度 90℃和浴比 1: 20, 为实际生产提供参考。

第五章 本文结论及展望

5.1 本文结论

本课题对防螨剂的作用机理、防螨粘胶的制备、防螨粘胶的结构和性能、防螨粘胶含量与防螨效果的关系、炼漂染色等后整理工序对防螨效果的影响进行研究分析,并且对氧漂工艺进行优化,为实际生产提供参考依据,可以得到以下结论:

(1) 防螨剂通过对螨虫的触杀或者驱避实现对螨虫的防治,二者的机理不同:杀螨剂主要是以破坏螨的神经官能、表皮、生长和发育以及繁殖来干扰螨的生命活动而使之灭亡;驱避剂是在味觉、嗅觉以及信息素的综合作用下,阻止螨虫接近或者抑制其繁殖。

(2) 驱避剂的作用机理具体表现为:干扰和抑制昆虫对正常引诱性化学信号的反应;驱避剂可使昆虫的某些化学感觉器产生兴奋;激活传送复杂行为方式的感受器系统,使化学感觉神经原增加抑制频率;激活几个不同类型的感受器,干扰昆虫的行动。

(3) 防螨粘胶可以采用常规粘胶生产设备,在溶解中通过计量泵将防螨乳液加入粘胶纺丝胶中,其中的关键是将防螨乳液均匀分散到粘胶中,采用外循环装置和搅拌来实现。而且,由于防螨乳液中含有表面活性剂,加大了脱泡和熟成的难度,生产中通过提高真空度、延长脱泡时间等措施达到有效脱泡的目的。

(4) 粘胶中添加防螨乳液后,物理性能变化不大,因此在纺纱和织布过程中可以沿用常规粘胶的工艺;但是防螨剂的加入使粘胶呈现不规则的横截面。

(5) 随着混纺纱中防螨粘胶含量的降低,其对螨虫的驱避率有下降的趋势,当混纺纱中防螨粘胶的含量达到 62% 时纱线显示出良好的防螨效果。

(6) 防螨粘胶的耐水洗性能良好,水洗 20 次以后仍具有防螨效果。

(7) 精炼对防螨效果的影响很小而经过过氧化氢漂白以后织物的防螨效果明显降低。用活性 K 染料和活性 X 染料给防螨粘胶染红色、黄色和蓝色时,织物的防螨效果变化不大,而染黑后防螨效果下降,这是由于螨虫喜欢在黑色布上聚集。

(8) 采用正交实验设计和对驱避率的方差分析优化防螨粘胶的漂白工艺,确定工艺参数分别为 H_2O_2 浓度 0.5g/L,漂白时间 40min,漂白温度 90℃ 和浴比 1:20,为实际生产提供参考。

5.2 展望

对纺织品防螨功能的研究最早在日本进行,之后由于螨虫对人类的危害越来越受到人们的关注,世界各国开始防螨纺织品的开发和研究。我国在二十世纪八十年代开始这一领域的研究,并相继开发出各种后整理防螨织物和防螨功能纤维等具有防螨功能的纺织品,一些产品已经被证明有良好的防螨效果。本文对防螨粘胶的功能性进行了研究,证明它具有良好的防螨效果,但是在实验和分析过程中发现在防螨纺织品方面还有一些问题需要进一步的探讨。

(1) 关于纺织品防螨效果的测试,1993年,日本服装制品质量性能对策协议会提出《防螨评价方法和标准》和《防螨织物忌避试验方法》,但是目前国内外还没有统一的防螨效果的测试和评价体系。而且,各种防螨纺织品的机理和用途不同,对应的测试方法也不尽相同,各个测试机构在实际测试中采用各自的方法,从而可能引起测试结果的差别。因此,出台统一的对纺织品的防螨效果的测试方法和评价体系来规范市场是必要的。

(2) 防螨产品经过多次水洗以后,虽然仍然具有一定的防螨效果,但是效果有一定程度的下降,这是由于防螨剂虽然均匀分散于粘胶中,但是没有和纤维形成牢固结合的化学键。因此,防螨剂需要进一步改进,增进防螨剂和纤维的化学键的结合,使二者牢固的结合在一起,从而达到更好的耐洗涤和持久的防螨效果。

(3) 因为不同的纺纱方法可能得到不同的纱线结构,可能引起防螨粘胶纤维在纱线中的分布不同,从而影响混纺纱及其织物的防螨效果,因此可以进一步探讨不同纺纱方法以及不同的织物结构对防螨效果的影响。

(4) 本文采用的漂白剂是强氧化剂过氧化氢,氯漂对产品防螨效果的影响以及其它品种的染料对防螨粘胶驱避率的影响有待进一步的研究。

参考文献

- 1 詹希美主编. 人体寄生虫学. 第一版, 北京: 人民卫生出版社, 2001: 263-277
- 2 孙劲旅, 陈军. 尘螨控制方法研究进展. 国外医学呼吸系统分册, 2001, 21(1)
- 3 Johansson SGO, Hourihane JOB. Position paper: A revised nomenclature for allergy. An EAACI position statement from the EAACI nomenclature task force. *Allergy*, 2001, 56: 813-82
- 4 Nelson HS. The importance of allergens in the development of asthma and the persistence of symptoms. *J Allergy Clin Immunol*. 2000, 105: S628-632
- 5 Custovic A, Woodcock A. Clinical effects of allergen avoidance. *Clin Rev Allergy Immunol*, 2000, 18: 397-419
- 6 Miraglia DG M, Pedulla M, Piacentini GIJ. Atopy and house dust mite sensitization as risk factors for asthma in children. *Allergy*, 2002, 57: 169-172
- 7 Anne Louise P, Andrew K. Feather bedding and house dust mite sensitization and airway disease in childhood. *Journal of Clinical Epidemiology*, 2002, 55: 556-562
- 8 Custovic, A., Tanggart, S.C.O., Francis, H.C., Exposure to house dust mite allergens and the clinical activity of asthma, *Allergy*, 1996, 98: 64-72
- 9 罗臣. 尘螨引起的疾病及其防治研究进展. 湖南中医药导报, 2004, 10 (9)
- 10 谭毅, 温廷桓. 尘螨性变态反应疾病的流行病学及特异性疫苗免疫治疗. 广西预防医学, 2001, 7(3): 180-183
- 11 王明析. 北方冬季居民室内螨虫密度调查. 环境与职业医学, 2003, 20(5): 359
- 12 李朝品, 王健. 粮食和中药材储存职业人群患尿螨病的调查研究. 中国职业医学, 2003, 30(1): 40-42
- 13 孙劲旅, 张宏誉. 尘螨与过敏性疾病的研究进展. 北京医学, 2004, 26(3), 199-200
- 14 Krantz GW 1978, A manual of Acarology, Second edition, Oregon State University Book Stores, Inc. Corvallis, 509
- 15 孟阳春, 李朝品, 梁国光. 螨类与人类疾病, 北京: 中国科学技术大学出版社. 1995
- 16 Milner P., The House Dust Mite and Asthma, *International Carpet Bulletin*, 2000, 24-25
- 17 Maunder J., Beds, Bedding, and House Dust Mites, *Textile Horizons*, 1994, 14: 26-28
- 18 Richard Sporik DM, David J, Philip J., The Melbourne House Dust Mite Study: Long-term efficacy of house dust mite reduction strategies, *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 1998, 101: 451-456
- 19 Sirichit W, Kanisa R, Hathai N, Efficacy of various synthetic pyrethroid impregnated encasement materials against house dust mite under laboratory conditions, *Experimental and Applied Acarology*, 2005, 35: 293-300

- 20 Mahakittikun, V., Jirapongsananuruk, O., Boitano, J.J., Nochot, H., Tungtrongchitr, Material for bed encasement to prevent mite penetration, *Allergy*, 2004, 112: 1239-41
- 21 F M Kniest, K-U Blank and N Kalsdorf. Differences between air permeable and air-nonpermeable fabrics on the efficacy and comfort of mite and allergen-proof encasings, *Aerosol Sc*, 1998, 29: 1285-1286
- 22 Bossard M., Efficient Anti-Mite Protection a Fashionable New Concept., *Rivista delle Tecnologie Tessili*, 2000, 3: 36-42
- 23 杨栋梁. 纺织品的防螨整理(三). 印染. 2002, 9, 42-43
- 24 赵家祥. 日本防螨织物的发展综述. 纺织科学研究, 2001, 12(2), 12-15, 18
- 25 马正升, 黄斌斌等. 防螨纤维及织物的防螨进展. 金山油化纤, 2002, 21(4), 29-32
- 26 欧阳燕, 张淑芳, 李宁等. Amicor防螨抗菌织物在床上用品上的应用. 纺织装饰科技. 2002(3), 4-6
- 27 齐藤俊夫. 具有抗尘螨效果的纤维构造品的制造方法, JP827671
- 28 陈少军, 一种具有杀螨抗菌作用的纺织品及其制造方法, CN1327094A
- 29 邹永淑, 商成杰. 防螨抗菌织物的研究. 纺织导报, 2000(1), 28-30
- 30 Amicor Pure Acrylic Fibers against Dust Mites, *Man-Made Fiber Year Book*, 2000(8), 35
- 31 锡环. 新型抗过敏腈纶纤维. 国外丝绸, 2005(4), 3
- 32 钟滨, 刘长令, 李正名. 新型杀虫杀螨剂的研究进展. 新农药, 2004(2), 7-12
- 33 Amicor Pure Acrylic Fibers against Dust Mites, *Chemical Fibers International*, 2000, 35
- 34 Farioli L, Marraccini P, Pagani A, Parmiani S. Microfiber fabric for blocking allergens. *Allergy*, 2001, 56: 1231-1232
- 35 Microfibre Fabrics Combat the House-Dust Mite. *Medical Textiles*, 1997, 2: 1
- 36 Bossard M., Mite Protection for Carpets and Home Textiles, *Melliand Textilberichte/International Textile Reports*, 1999, 90: 735-737
- 37 吴文君, 刘惠霞. 天然产物杀虫剂. 西安: 山西科学技术出版社. 1998年
- 38 刘璐萍. 广谱尘螨抑制剂的制备以及抗尘螨效果的研究: [学位论文] 上海: 东华大学, 2004
- 39 麻毅, 姜志宽. 昆虫驱避剂及应用研究进展. 中华卫生杀虫药械, 2004(10), 6. 349-353
- 40 贾家祥, 金长发. R-301驱避剂化学合成及生物活性的研究. 中华卫生杀虫药械, 2002, (2), 9-13
- 41 柏亚罗. 具有不同作用机理的杀螨剂. 现代农药, 2005, 4(3), 26-30
- 42 王宁, 薛振祥. 杀螨剂的进展与展望. 现代农药, 2005, 4(2), 1-8
- 43 Kalpaklioglu, A.F., Ferizli, A.G., Misirligil, Z., Demirel, Y.S., The effectiveness of benzyl benzoate and different chemicals as acaricides, *Allergy*, 1996, 51: 64-70
- 44 谭文颖, 肖卫军等. 抗菌纺织品的探讨, 化纤与纺织技术, 2003, 12(4), 28-35

- 45 杨栋梁. 纤维用抗菌防臭整理剂, 印染, 2001, 3, 47-52
- 46 杨栋梁. 纺织品抑菌整理技术进展的回顾, 印染助剂, 2006, 23(1), 1-7
- 47 肖长发, 尹翠玉等. 化学纤维概论. 北京: 中国纺织出版社, 1996
- 48 杨之礼. 粘胶纤维工艺学. 北京: 中国纺织出版社, 1988
- 49 赵书经. 纺织材料实验教程. 北京: 中国纺织出版社, 1989
- 50 姚穆. 纺织材料学. 北京: 中国纺织出版社, 1980
- 51 张洪杰, 张金桐. 防尘螨药物的实验室药效测试方法. 昆虫知识. 2004, 41(3)
- 52 王菊生. 染整工艺原理. 北京: 中国纺织出版社, 1987
- 53 陈英. 染整工艺实验教程. 北京: 中国纺织出版社. 2004, 1
- 54 陈胜, 郑庆康, 管宇. 阻燃粘胶纤维的染色性能. 印染. 2006(4), 4-6
- 55 范雪荣, 王强等. 针织物染整技术. 北京: 中国纺织出版社. 2004, 7
- 56 蔡苏英, 田恬. 染整工艺学. 北京: 中国纺织出版社. 2004, 6
- 57 庄楚强, 吴亚森. 应用数理统计基础. 广州: 华南理工大学出版社. 2002, 4
- 58 王玲玲, 周纪芴. 常用统计方法. 上海: 华东师范大学出版社

攻读学位期间的研究成果

- 1 刘伟, 刘彩明, 张元明. 防螨功能纺织品的防螨技术. 山东纺织科技. 2006, 3
- 2 刘伟, 陈韶娟, 马建伟. 比重瓶法测纤维密度. 纺织标准与质量. 2005, (3), 42-44

附录 防螨剂安全性测试报告

- 测试项目: 大鼠急性经口毒性试验
 试验样品: 防螨卫生整理剂
 样品处理: 称取送检样品 15g 加蒸馏水至 30ml, 充分混匀后供试。
 试验动物: 普通级 SD 大鼠, 体重 190—210 克, 按剂量分二组, 每组雌雄各 10 只。由中国科学院上海实验动物中心提供, 许可证号: SCXK (沪) 2002-0010。
 试验方法: 动物隔夜禁食, 按体重随机分雌雄二组, 每组各 10 只。按 10ml/kg 体重经口灌胃, 剂量为 5000mg/kg, 观察并记录灌胃后出现的症状及死亡情况, 连续观察二周。根据一次最大剂量法计算 LD_{50} 。
 试验结果: 无明显中毒症状, 未见死亡。动物大体解剖亦未见异常。见下表。

急性经口毒性试验结果

剂量 (mg/kg)	性别	试验动物数	死亡动物数	死亡率%
5000	♂	10	0	0
5000	♀	10	0	0

测得大鼠急性经口 LD_{50} 雄、雌性均大于 5000mg/kg, 属微毒类。

检测

顾祥

复核

董明珠

测试项目: 家兔皮肤刺激试验
 试验样品: 防螨卫生整理剂
 样品处理: 将送检样品原液作为受试样品。
 试验动物: 健康新西兰家兔, 体重 2.5—3.0kg, 共 4 只。由中国科学院上海实验动物中心提供, 许可证号: SCXK (沪) 2002-0010。
 试验方法: 动物背部剃毛, 第二天选完好去毛皮肤划出面积为 $2.5 \times 2.5 \text{cm}^2$ 试验区, 在试验区内均匀涂布 0.5ml 受试样品后, 用纱布覆盖, 胶布固定, 接触 4h 后移去覆盖物, 用温水清洗除去残留物后, 观察 1、24、48h 的皮肤反应。以动物自身皮肤为对照。
 试验结果:

动物皮肤刺激积分数值表:

动物 编号	性 别	1h				24h				48h			
		样品		对照		样品		对照		样品		对照	
		红斑	水肿	红斑	水肿	红斑	水肿	红斑	水肿	红斑	水肿	红斑	水肿
1	♀	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	♀	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	♂	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4	♂	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
积分均值		0		0		0		0		0		0	
刺激强度		无刺激		无刺激		无刺激		无刺激		无刺激		无刺激	

皮肤刺激平均分 (最高) 为 0, 属无刺激性。

测试

叶冰

复核

董明珠

测试项目: 眼刺激试验

试验样品: 防螨卫生整理剂

样品处理: 用送检样品原液作为受试样品,

试验动物: 健康新西兰家兔 4 只, 体重 2.5-3.0kg, 动物由中国科学院上海实验动物中心提供, 许可证号: SCXK(沪) 2002-0010。

试验方法: 把左侧眼睑轻轻分开, 将受试样品 0.1ml 滴入左侧眼结膜囊中, 将上下眼睑闭合 10s, 右侧眼作对照。滴眼后 4 秒冲洗。给样后 1、24、48、72h 和 4、7d 14d 分别检查眼睛损害情况。

试验结果: 动物眼损伤积分值表:

眼刺激反应积分值表					4 秒冲洗			
动物编号	观察部位	观察时间						
		1 药品/对照	24 药品/对照	48 药品/对照	72 (h) 药品/对照	4d 药品/对照	7d 药品/对照	14 d 药品/对照
1	结膜	2/0	6/0	4/0	2/0	2/0	0/0	0/0
	虹膜	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
	角膜	0/0	5/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
	总分	2/0	11/0	4/0	2/0	2/0	0/0	0/0
2	结膜	2/0	6/0	4/0	4/0	4/0	0/0	0/0
	虹膜	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
	角膜	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
	总分	2/0	6/0	4/0	4/0	4/0	0/0	0/0
3	结膜	2/0	8/0	4/0	4/0	2/0	0/0	0/0
	虹膜	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
	角膜	0/0	5/0	5/0	5/0	0/0	0/0	0/0
	总分	2/0	13/0	9/0	9/0	2/0	0/0	0/0
4	结膜	2/0	8/0	6/0	4/0	4/0	0/0	0/0
	虹膜	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
	角膜	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
	总分	2/0	8/0	6/0	4/0	4/0	0/0	0/0
总积分		8/0	38/0	23/0	19/0	12/0	0/0	0/0
平均刺激指数		2.0/0	9.5/0	5.8/0	4.8/0	3.0/0	0/0	0/0
眼刺激积分指数 (I.A.O.I)		9.5						
眼刺激平均指数 (M.I.O.I)		48h 后为 4.8						
刺激强度		轻度刺激性						

积分指数为 9.5, 48h 后平均指数为 4.8, 属轻度刺激性。

检测

明

复核 董新峰

致 谢

本论文是在导师韩光亨教授的亲切关怀和悉心指导下完成的。在攻读硕士学位期间，导师从论文选题、课题研究、论文的撰写、审稿以及生活等各方面都给予了极大的关心和支持。感谢导师为我营造了一个宽松活跃的学术氛围。导师严谨的治学态度、渊博的知识、高深的学术造诣和锐意进取的科学探索精神令人敬仰。从导师那里所学的知识 and 所受的熏陶将使我终身受益。值此论文完成之际，谨向导师韩光亨教授致以由衷的感谢和崇高的敬意！

在课题研究期间，得到了海龙纺织科技公司的王乐军所长、马君志工程师，军事医学科学院张洪杰老师，实验室孙永军、高守武、王彩霞老师的热情指导和大力支持，在此表示真诚的谢意！感谢师兄张元明、朱传祥和师妹王磊磊在课题和试验进行中对我的支持和帮助！

感谢我的父母及家人多年来对我学业上的全力支持和生活上的关心照顾。对所有给予我关心和支持的亲人和朋友们表示深深的谢意！

学位论文独创性声明

本人声明,所呈交的学位论文系本人在导师指导下独立完成的研究成果。文中依法引用他人的成果,均已做出明确标注或得到许可。论文内容未包含法律意义上已属于他人的任何形式的研究成果,也不包含本人已用于其他学位申请的论文或成果。

本人如违反上述声明,愿意承担由此引发的一切责任和后果。

论文作者签名: 刘伟 日期: 2006年6月19日

学位论文知识产权权属声明

本人在导师指导下所完成的学位论文及相关的职务作品,知识产权归属学校。学校享有以任何方式发表、复制、公开阅览、借阅以及申请专利等权利。本人离校后发表或使用学位论文或与该论文直接相关的学术论文或成果时,署名单位仍然为青岛大学。

本学位论文属于:

保密 ☐ , 在 年解密后适用于本声明。

不保密 ☒。

(请在以上方框内打“√”)

论文作者签名: 刘伟 日期: 2006年6月19日

导师签名: 郭志 日期: 2006年6月20日

(本声明的版权归青岛大学所有,未经许可,任何单位及任何个人不得擅自使用)