

驱蚊丙纶长丝的研制

关宇光 郭永林 钱英 钱芝龙

(合成纤维国家工程研究中心,上海,200540)

摘要:研究了驱蚊剂、分子量调节剂对母粒的可纺性的影响,探讨了驱蚊丙纶纤维中驱蚊剂释放速率、驱蚊效果以及驱蚊纤维对人体健康影响的表征方法。研究结果表明:驱蚊剂 A 和驱蚊剂 B 适合用作驱蚊纤维的添加剂,其中驱蚊剂 A 更为理想;驱蚊剂的加入可以提高母粒的熔体流动速率,但还需加入 3% 分子质量调节剂,才能从根本上改善母粒的可纺性,实现高速纺丝。利用紫外光谱法测定两种驱蚊剂的半衰期,结果驱蚊剂 A 的保留时间远高于驱蚊剂 B。毒性试验表明,研制的驱蚊纤维长期使用对人体健康无危害。

关键词: 驱蚊剂 驱蚊丙纶 可纺性

驱杀蚊虫的方法有多种,包括药物灭杀、气味熏赶、紫外灯光诱捕等^[1-5],国外企业开发了许多种驱蚊产品,驱蚊型纤维是其中的一种。这种差别化纤维的加工方法与芳香纤维加工方法一样,有纤维涂浸法、共混纺丝法和复合纺丝法^[6-9]。纤维涂浸法加工较简单,但驱蚊效果持久性差;共混纺丝法生产的纤维驱蚊效果的持久性优于涂浸法,对设备的要求较低,但由于纺丝温度较高,驱蚊剂容易挥发或分解,影响产品驱蚊效果,故共混纺丝法对驱蚊剂的沸点有较高的要求;复合纺丝法具有驱蚊效果保留时间长、驱蚊剂选择范围广等特点,但需特殊的复合纺丝设备,而且驱蚊效果不甚理想。合纤国家工程研究中心筛选出高效、低毒、驱蚊效果持久的驱蚊剂,以共混熔融造粒和共混纺丝方法,开发成功了驱蚊型母粒、驱蚊丙纶弹力丝和驱蚊袜等系列产品,取得了较满意的使用效果。

1 实验与测试

1.1 主要原料

聚丙烯(PP,牌号为 Y2600),上海产;驱蚊剂 A,上海产;驱蚊剂 B,自配;分子质量调节剂 a,湖南产;分子质量调节剂 b,江苏产。

1.2 驱蚊型母粒的制备

将定量驱蚊剂 A 和聚丙烯粉料或粒子、抗氧剂、分散剂和分子量调节剂加入旋转混合器中混

合均匀,经双螺杆挤出机熔融、造粒,得到驱蚊母粒 I;按照相同方法,加入驱蚊剂 B 制得驱蚊母粒 II。

1.3 纺丝与加弹

驱蚊纤维在熔体复合纺丝机上纺制。驱蚊母粒 I 与聚丙烯粒子在 220 ~ 270 °C 下共混熔融纺丝,卷绕速度为 2 000 ~ 2 600 m/min,纺制驱蚊丙纶部分取向丝(POY),经加弹可以得到丙纶低弹丝,即驱蚊纤维 I。同理,以驱蚊母粒 II 可以纺制驱蚊纤维 II。在 Barmag 公司制造的 FK6V - 900MF 加弹机上对上述各种 POY 进行加弹试验。

1.4 分析测试

1.4.1 PP 与母粒的熔体流动速率

参照国家标准 GB3682 - 1983,在 RL - 11B 型熔体流动速率(MFR)测定仪上测定聚丙烯和驱蚊母粒的熔体流动速率,测定条件为:负荷,2 160 g;口模直径,2.095 mm;温度,230 °C。切割时间视样品情况而定。

1.4.2 纤维的常规测试

纤维线密度测试按照国家标准 GB/T14343 - 1993 进行;断裂强度和断裂伸长率测试按照国家标准 GB/14344 - 1993 进行;卷曲稳定性和卷曲

收稿日期:2002 - 11 - 12。

作者简介:关宇光,女,主要从事合成纤维新产品的开发管理工作。

收缩率测试按照国家标准 GB/6506-86 进行。

1.4.3 纤维中驱蚊剂释放速率的测定

应用文献^[10]介绍的方法,采用微量挥发性有机物分析技术,用活性炭捕集驱蚊剂,再用甲醇解析,然后用紫外光谱法测定纤维中驱蚊剂释放速率常数 k ,并由此推算半衰期 $t_{1/2}$,用以定量评价纤维中驱蚊剂的释放速率。

1.4.4 驱蚊效果测试

驱蚊效果测试按照国家标准 GB/T17322.10-1998 进行,以白纹伊蚊为试验动物,人为试验对象,用驱蚊纤维 I 和驱蚊纤维 II 织成的袜带为试验样品。试验动物和试验对象均要通过攻击力试验,即 300 头试虫必须是羽化后 4~5 天的雌性成蚊。攻击力试验时将人手背暴露 4 cm 见方的皮肤,其余部分严密遮蔽,手伸入蚊笼中放置 2 min,前来停落的试虫超过 30 头者为攻击力合格;驱避试验时以一只手作为空白对照,另一只手套上驱蚊布,暴露面积同攻击力试验,然后将手伸入放有攻击力合格的蚊笼中 2 min,观察有无蚊虫前来吸血,只要有 1 头蚊虫前来吸血即判该驱蚊布无效。实验对象为 4 个各自独立的人。

1.4.5 毒性测试

毒性试验以驱蚊纤维 II 为试验样品。

1) 小鼠急性经口毒性试验、皮肤刺激试验和皮肤变态反应(致敏)试验按照德国标准 DB31/121-93(《日用工业产品安全卫生质量通用技术要求》)进行;

2) 样品致突变性试验(Ames 试验)按照国家标准 GB15670-1995 中“伤寒沙门氏菌回复试验方法”进行。

2 结果与讨论

2.1 驱蚊剂的筛选

用于纤维的驱蚊剂应该具备以下几个条件:

1) 驱蚊效果显著,按照 GB/T17322.10-1998 标准测试的药效达到 A 级;2) 成品纤维的小鼠急性经口半致死量 LD_{50} 应大于 5 000 mg/kg;3) 长期使用对人体健康无危害,特别是用作贴身纺织品原料,要求对皮肤无刺激作用;4) 热稳定性好,能耐受熔纺时的高温,且与聚丙烯或聚酯相容性好;5) 价格与用量适中,添加后不致造成原料成本上升过多。

根据文献^[11-12]介绍,筛选并复配了两种有驱

蚊效果的驱蚊剂,其主要物性指标列于表 1。

表 1 驱蚊剂主要物性指标

指标	驱蚊剂 A	驱蚊剂 B
沸程/°C	282~285	180~285
密度/kg·cm ⁻³	1.191~1.195	1.19
LD_{50} /mg·kg ⁻¹	8 200	>8 500
闪点/°C	≥127	≥127

由表 1 可见,驱蚊剂 A 和驱蚊剂 B 的 LD_{50} 较高,毒性较低,沸程高,热稳定性好,都是较为理想的驱蚊剂。因此以驱蚊剂 A 和驱蚊剂 B 作为驱蚊纤维的添加剂进行了造粒、纺丝、加弹工艺研究和产品的性能测试。

2.2 驱蚊纤维的可纺性和加弹性

2.2.1 驱蚊剂对可纺性的影响

液体驱蚊剂的加入可以提高聚丙烯树脂的熔体流动速率,改善其流动性。但是,由于驱蚊剂是低分子有机物,其加入只能起到增塑作用,并不能降低聚丙烯的分子质量及其分布。所以,当驱蚊剂加入量较少时,对熔体流动速率的影响并不大。但是如果驱蚊剂加入量过高(如达到 20%),对树脂的熔体流动速率影响太大,根本无法纺丝成形。因此,要实现高速纺丝,还需添加分子质量调节剂,降低聚丙烯树脂的分子质量及其分布,提高熔体流动速率和纺丝速度,从根本上解决可纺性问题,实现高速纺丝。

2.2.2 分子质量调节剂对可纺性的影响

在母粒中加入分子质量调节剂,可以明显降低纺丝温度,改善可纺性,提高纺丝速度。分子质量调节剂实际上是一种氧化促进剂^[13],在纺丝过程中加入含有分子质量调节剂的母粒,具有使常规聚丙烯树脂发生热机械降解和化学降解的双重作用^[14]。目前常用的分子量调节剂有 2,5-二甲基 2,5-二叔丁基己烷、过氧化叔丁烷和过氧化异丙苯等。在高温下分子质量调节剂容易形成活性短链,这些活性短链在熔体中能进行相对的“化学性流动”,且与聚丙烯大分子链中应力集中的薄弱环节发生化学降解反应。由于降解是按“不等几率”机理进行的,即较长分子链(分子质量高)被破坏的几率高于较短分子链(分子质量低),结果分子质量较高部分降解程度高于分子质量较低的部分,在分子质量降低的同时,分子质

量分布也明显变窄。因此,优良的聚丙烯分子质量调节剂应当对高分子质量的尾端作用敏感,降解均匀,不仅能使分子质量降低,而且能使分子质量趋于均一,能形成均匀、稳定的熔体。

试验表明,分子质量调节剂 a 和分子质量调节剂 b 的加入量对聚丙烯树脂的熔体流动速率和可纺性均有明显的影响。以分子质量调节剂 a 为例,当加入量仅为 1.5% 时,熔体流动速率提高到 4.5 g/min,但仍然无法进行高速纺丝;而当分子质量调节剂的加入量增加到 3% 时,熔体流动速率明显提高,纺丝速度可以提高到 2 600 m/min,有利于进行高速纺丝;但是,若将分子质量调节剂的加入量提高到 5% 时,由于对聚丙烯的分子质量影响过大,在高速纺丝条件下容易发生熔体破裂,导致可纺性变差,所以分子质量调节剂的加入量以 3% 左右为宜。由于分子质量调节剂 a 和分子质量调节剂 b 中的主要成份都是 2,5 - 二甲基 2,5 - 二叔丁基己烷,对可纺性的影响相差不大。

2.2.3 分子质量调节剂对驱蚊纤维的加弹性的影响

在母粒中加入分子质量调节剂,既可以降低纺丝温度,提高纺丝速度,改善驱蚊纤维的可纺性,又可以提高其拉伸性能,改善驱蚊纤维的力学性能和均匀性。分子质量调节剂的加入使 POY 和变形丝(DTY)的强度都得到较大幅度的提高,而未加入分子质量调节剂的熔体纺制 130 dtex/72f POY 时断头严重,难以卷绕成形,只得改纺 246 dtex/144f 的 POY,而且 DTY 加工困难。表 2、3 分别为驱蚊纤维 IPOY 和 DTY 的物试指标,从中可以看出,不含分子质量调节剂的 POY 和 DTY 强度均偏低。

表 2 驱蚊纤维 I POY 的物试指标

分子质量调节剂加入量, %	纤度/ dtex	伸长, %	强度/ cN · dtex ⁻¹	条干, %
0	246	291.2	1.39	1.86
3	131	248.5	1.90	1.28

表 3 驱蚊纤维 I DTY 的物试指标

分子质量调节剂加入量, %	纤度/ dtex · 48f ⁻¹	伸长, %	强度/ cN · dtex ⁻¹	卷曲收缩率, %	卷曲稳定度, %
0	166	15.0	1.44	13.06	96.27
3	90	48.4	2.77	14.51	96.60

2.3 驱蚊效果表征

2.3.1 驱蚊剂的释放速率

驱蚊剂大多为有机化合物。假设驱蚊剂的释放属于一级反应^[10],即纤维中驱蚊剂浓度随时间呈指数衰减,采用紫外光谱分析法,通过测定纤维中挥发的驱蚊剂,就可以计算出驱蚊剂的释放速率,用于研究驱蚊剂的作用规律。

已知驱蚊剂的释放速率 $-dC/dt$ 正比于纤维内的驱蚊剂含量 C ,即

$$-dC/dt = kC \quad (1)$$

式中 k 为释放速率常数。采用活性炭吸附挥发的驱蚊剂,然后用甲醇解析,对解析液进行紫外光谱法分析。假设 α, β 分别为活性炭的吸附率和解析率,那么,活性炭吸附的驱蚊剂量 ω 正比于纤维内驱蚊剂量 C ,即

$$\omega = \alpha C \quad (2)$$

同时,甲醇解析液中驱蚊剂量 M 也正比于活性炭吸附的驱蚊剂量 ω ,即

$$M = \beta \omega \quad (3)$$

从而可得

$$-d\omega/dt = k\omega \quad (4)$$

对(4)式积分得:

$$\ln \omega = -kt + E \quad (5)$$

$$\text{当 } C = C_0/2 \text{ 时, } t_{1/2} = \ln 2/k \quad (6)$$

式中, C_0 为纤维中驱蚊剂起始含量, $t_{1/2}$ 为纤维中驱蚊剂释放的半衰期, E 为常数。根据这一原理,分别测定了两种驱蚊纤维的 $t_{1/2}$, 结果如表 5 所示。由表 4 可知,驱蚊纤维 I 的 $t_{1/2}$ 远高于驱蚊纤维 II 的 $t_{1/2}$ 。所以,驱蚊剂 A 比驱蚊剂 B 的保留时间更长,更适合用作驱蚊纤维的添加剂。

表 4 两种驱蚊纤维中驱蚊剂释放半衰期 d

品种	$t_{1/2}$
驱蚊纤维 I	462
驱蚊纤维 II	64

2.3.2 驱蚊效果

驱蚊效果测试结果列于表 5。显然,驱蚊纤维 I 和驱蚊纤维 II 对白纹伊蚊有明显的驱蚊效果。

表 5 驱蚊纤维对白纹伊蚊的驱避效果*

样品名称	各次叮咬情况/头 · (2min) ⁻¹			
	第 1 人	第 2 人	第 3 人	第 4 人
驱蚊纤维 I	0	0	0	0
驱蚊纤维 II	0	0	0	0

* : 空白叮咬次数为 30 次/2min。

2.4 驱蚊纤维毒性研究

对于用作纺织品的驱蚊纤维,除了需要测定驱蚊效果外,还需要测定其对人体健康的影响,以防止纺织品对人体产生近期和远期危害。参照国家有关化妆品安全性评价程序和方法,选择皮肤接触试验、皮肤刺激试验、皮肤变态反应试验和鼠伤寒沙门氏菌回复突变试验作为驱蚊纤维安全性评价内容,结果列于表 6。测试结果表明,驱蚊纤维 I 和驱蚊纤维 II 的毒性符合卫生安全标准,对皮肤无刺激,皮肤变态试验表明两种红色蚊纤维为弱致敏物,Ames 试验呈阴性,受试动物没有不良反应。因此将这两种纤维作为贴身内衣材料符合卫生标准,对人体健康没有危害。

表 6 纤维毒性测试结果

测试项目	结果
$LD_{50}/mg, kg^{-1}$	>10 000
皮肤刺激试验	无刺激
皮肤变态致敏率, %	0
Ames 试验	阴性

3 结论

a. 筛选出的驱蚊剂驱蚊效果明显,毒性低,长期使用对人体健康无危害,热稳定性好,与 PP 和 PET 等有良好的相容性。

b. 由于驱蚊剂的加入只能起到低分子的增塑作用,所以制造驱蚊母粒时还需加入分子量调节剂。对于驱蚊母粒而言,分子量调节剂的添加量宜控制在 3%,可以改善驱蚊纤维的可纺性和加弹性能,实现丙纶长丝的高速纺丝。

c. 纤维中驱蚊剂 A 的保留时间明显高于驱蚊剂 B,其释放半衰期高达 462 d,是驱蚊效果明

显、持续时间较长和对人体健康无危害的优良驱蚊剂。

d. 驱蚊纤维 I 和驱蚊纤维 II 的驱蚊效果明显,长期使用不会导致皮肤受刺激和诱导突变反应,对人体健康是安全的,完全可以作为贴身纺织品材料。

致谢:本文得到了陈克权教授高级工程师、周燕工程师等的帮助和指导,在此一并感谢。

参 考 文 献

- 1 J. I. Lindauer. Fragrant insect repellent composition and combustible candle composition containing same. US, US316150. (1981)
- 2 D. Lin. Mosquito killer. US, US. 5515643 (1996)
- 3 R. S. Balfour. Mosquito control. US, US4907366 (1990)
- 4 O. T. Gie. Mosquito killer. US, US4443965 (1984)
- 5 J. I. Lindauer. Fragrant insect repellent composition and combustible candle composition containing same. US, US4449987 (1984)
- 6 赵家祥. 森林浴纤维泰托纶 GS. 产业用纺织品, 1995, 13(2): 35~37
- 7 杨庆, 沈新元. 芳香聚丙烯纤维的研制. 国际纺织导报, 1998(2): 34~40
- 8 陈自立, 于俊荣, 陈蕾, 刘兆峰. 涤纶的柔软性和芳香性整理. 合成纤维工业, 1998, 21(5): 1~4
- 9 黄希, 黄象安, 陆建忠. 芳香纤维及纺织品的开发与展望. 合成纤维, 1998, 27(3): 24~27
- 10 黄象安, 黄希. 复合芳香纤维逸香速率研究. 合成纤维, 1998, 27(6): 15~18
- 11 农业部农药检定所. 新编农药手册. 北京: 农业出版社, 1997: 115~220
- 12 J. Burton. Intrinsic mosquito repellency values of some chemical compounds. Amer. Perfumer & Cosmetics, 1946(84): 41
- 13 孙友德, 吴立峰, 方柏容. 丙纶. 广州: 广东科技出版社, 1988: 150~152
- 14 李良训, 卢善真. 降温母粒对聚丙烯纺丝成形的影响. 金山油化纤, 1998(4): 1~3

Research on Mosquitos - repelling PP Filaments

Guan Yuguang Guo Yonglin Qian Ying Qian Zhilong

(National Synthetic Fiber Engineering Research Center, Shanghai 200540)

Abstract

The effect of mosquitos repellent and molecular weight regulator on spinnability of masterbatch was studied. The characterizing methods for mosquitos repellent releasing speed, insect repelling result, and effect of mosquitos - repelling fiber on human health were also discussed. The research result showed that the dosing of mosquitos repellent could increase the melting index of masterbatch, but the spinnability of masterbatch couldn't be improved radically and high - speed spinning couldn't be realized until 3% molecular weight regulator was dosed. The toxicity test showed that long - term using of this mosquitos - repelling fiber was not harmful to human health.

Key words: insect repellent, mosquitos - repelling PP fiber, spinnability