

出口商品技术指南
棉及其混纺织物低甲醛

中华人民共和国商务部
二零一九年十二月

前言

在 2006-2019 年的 14 年间，纺织服装贸易从配额时代走向自由竞争，纺织服装产业的对外开放也进入了全新阶段。特别是随着 ATC 协议的取消，纺织服装贸易实现一体化，中国在占全球市场份额从入世前的 14.7% 升至 2017 年的 35.8%，增长 2.5 倍。

在经历了飞跃式发展之后，纺织服装行业从入世之初为发达国家做 OEM 赚取加工费向产业链的整合者的角色演进，逐步成为基础雄厚、产业链配套完整、贸易体量巨大的纺织服装供应国，综合竞争力堪称全球翘楚。

随着国际贸易自由化进程的不断深入，技术壁垒更多地取代关税、配额成为制约纺织服装企业外贸发展的屏障。特别是在棉及其混纺织物这一产品领域，中国产品竞争优势突出、发展前景看好。为了帮助企业更好地适应国际规则、提升出口产品竞争力、参与全球化分工、整合产业链，我们对 2006 年编制的《棉及其混纺织物低甲醛》这一出口技术指南进行更新和修正。

此次技术指南更新，从近 10 年的贸易进出口情况入手，对现行的国际标准进行梳理，对主要目标市场技术评定程序与我国的差异进行了比对，并提出了改进的建议。

此次指南的补充与修订，是在广泛征询企业意见的基础上，参考了国内外主流院校的最新技术成果基础上完成的补充与修正，我们希望此次技术指南的更新能够帮助外贸企业更好地适应目标市场的准入规则，提高行业竞争力。

目录

1. 商品基本情况概述	1
1.1 名称	1
1.1.1 根据原料分类.....	1
1.1.2 根据纱线结构分类.....	1
1.1.3 按织物结构特征分类.....	1
1.1.4 棉纺织品的标识.....	2
1.2 棉及其混纺织物的最新海关统计	2
1.3 棉及其混纺织物的最新海关统计	3
1.3.1 棉及其混纺树脂整理织物近 10 年进出口趋势变化.....	3
1.3.2 棉及其混纺树脂整理织物进出口构成统计.....	4
1.3.3 棉及其混纺树脂整理织物近 5 年出口国别统计.....	4
1.4 2014 年-2018 年棉及其混纺织物分省市统计	10
1.5 我国在棉及其混纺织物方面的优势	13
1.5.1 我国棉及其混纺织物出口的优势.....	13
1.5.2 我国棉及其混纺织物出口存在的困难及问题.....	14
1.6 棉及其混纺织物出口潜在目标市场分析	16
1.6.1 美欧日三大传统市场.....	16
1.6.2 “一带一路”市场——东盟.....	16
1.6.1 “一带一路”市场——俄罗斯.....	17
2. 国际标准和技术规范与我国的差异	19
2.1 概述	19
2.1.1 国外有关棉及其混纺织物甲醛含量标准.....	19
2.1.2 我国有关棉及其混纺织物甲醛含量标准.....	19
2.2 国外技术规范与我国标准的主要差异	20
2.2.1 产品分类.....	20
2.2.2 技术要求.....	21
2.3 欧洲生态标准	22
2.3.1 ECO-Label.....	22
2.3.2 Oeko-Tex Standard 100.....	23
2.3.3 欧盟 REACH 法规.....	23
2.3.4 ECO-Label 与 Oeko-Tex Standard 100 的比较.....	24
2.3.4 对甲醛含量的限定.....	25
3. 目标市场的标准和技术法规与我国的差异	25
3.1 技术法规、标准	25
3.1.1 技术法规、标准的基本内容.....	25
3.1.2 技术法规和标准的区别.....	26
3.2 合格评定程序	26
3.2.1 合格评定程序的基本内容.....	26

3.2.2 合格评定程序的形式.....	26
3.3 有害物质的定义.....	28
3.4 甲醛限量的规定.....	28
3.5 Oeko-Tex 生态纺织品标准 200 有关甲醛的检测程序.....	30
3.5.1 甲醛的定性检测.....	30
3.5.2 游离甲醛的定量测定.....	30
3.5.3 释放甲醛的定量测定.....	30
3.6 国外标准和我国标准的差异.....	30
3.6.1 JIS L 1041—2011 简介.....	31
3.6.2 存在的差异.....	31
3.7 其它差异.....	32
3.7.1 操作程序参数.....	32
3.7.2 显色试剂.....	32
3.7.3 甲醛标准液.....	32
4. 出口棉及其混纺树脂织物应注意的其他问题.....	33
4.1 专利问题.....	33
4.2 文化问题.....	33
4.3 民族(宗教)习惯.....	34
4.3.1 数字禁忌.....	35
4.3.2 颜色禁忌.....	35
4.3.3 植物(花卉)禁忌.....	36
4.3.4 动物(图案)禁忌.....	36
4.4 绿色消费.....	37
4.4.1 环境贸易壁垒的基本特征.....	37
4.4.2 绿色技术标准.....	38
4.4.3 我国纺织业面临技术壁垒的特点.....	38
4.5 市场准入环境要求.....	39
4.6 其它问题.....	40
4.6.1 特保条款.....	40
4.6.2 反倾销.....	40
5. 达到目标市场技术要求的策略.....	41
5.1 重视审视当今纺织贸易环境, 做出相应的产业结构调整.....	41
5.2 重视国外的法令、法规等对我国棉及其混纺织物出口的影响.....	42
5.3 努力提高棉及其混纺织物的技术装备水平和技术创新能力.....	42
5.4 积极开发绿色、环保型无甲醛树脂整理剂.....	43
5.5 加强对环境贸易问题的了解, 不断提高环境意识.....	43
5.6 不断提高棉及其混纺织物的高技术、高附加值、高生态型.....	44
5.7 不断提高棉及其混纺织物出口产品的品牌意识.....	44
5.8 不断提高棉及其混纺织物出口时的外观包装.....	45
5.9 提高企业可持续发展的能力.....	46
5.10 认真落实出口多元化战略.....	46
6. 棉及其混纺织物后整理技术分析.....	47

6.1 棉及其混纺织物树脂整理的目的及意义.....	47
6.2 树脂整理面临的生态问题及对策.....	49
6.3 棉及其混纺织物树脂整理技术的现状.....	51
6.3.1 织物折皱形成的原因.....	51
6.3.2 树脂整理剂抗皱机理.....	51
6.3.3 传统树脂整理剂的缺陷及研究进展.....	52
6.3.4 低甲醛和超低甲醛树脂整理剂及其应用.....	54
6.4 多元羧酸整理剂及其应用.....	69
6.5 新型树脂整理催化体系的研制.....	77
6.6 树脂整理的相关标准.....	81
7. 参考资料.....	85



1. 商品基本情况概述

1.1 名称

棉及其混纺织物甲醛限量主要指因树脂整理而导致含有甲醛的面料和服装。

1.1.1 根据原料分类

(1) 纯纺织物 纯纺织物是由一种纤维纺纱所织成的织物。这类织物可以体现构成织物的纤维的基本特性。例如：纯棉布。

(2) 混纺织物 混纺织物是由两种或两种以上纤维混纺成纱所织成的织物。这类织物可以体现构成织物的不同纤维的性能，通过改变其混纺比来达到性能优化，以适应服装的不同需求。例如：涤/棉细布。

(3) 交织物 交织物是指采用两组不同原料或不同结构的纱线所织成的织物。这类织物可以具有经纬向各异的特性，也可以具有表面肌理化的特性。例如：经纱用人造丝，纬纱用棉纱所织的美丽绸。

1.1.2 根据纱线结构分类

(1) 单纱织物 单纱织物是由单纱织成的织物。这类织物手感柔软，且容易进行表面的起绒整理。例如：棉绒布、巴厘纱、法兰绒等。这类织物在纺织品中数量最大，尤其是棉型织物。一些高质量或高强度的棉型织物可以用全线织造。

(2) 全线织物 全线织物是由股线织成的织物。这类织物手感硬挺，结实耐用，例如：全线卡其。

(3) 半线织物 半线织物是由单纱和股线交织而成的织物。这类织物多数是经用股线，纬用单线，体现出织物的经向强度高、挺括的特点，例如：半卡其。

(4) 长丝织物 长丝织物是由天然纤维长丝或化学纤维长丝织成的织物。这类织物手感柔软、光滑、光泽明亮，不起毛起球，抗拉强度高，轻薄飘逸。

1.1.3 按织物结构特征分类

按织物结构特征分类主要有梭织物、针织物和非制造织物，进行树脂整理的织物主要是梭织物。

梭织物是由互相垂直的两组纱线（经纱和纬纱）交织而成的织物。这类织物的特征是结构比较紧密，不易脱散，便于剪裁，且表面平整，经向与纬向拉伸变形较小，便于表面涂层、覆层以及热压定型整理，是各种功能面料理想的底布材

料。由于其交织纱线的原料、结构、密度、配色和织物组织的变化，可形成多种不同的外观风格，是服装外衣面料中最常用的织物类型。根据其织物组织结构又可分为：平纹织物、斜纹织物、缎纹织物、小花纹织物、提花织物和起绒织物等。

1.1.4 棉纺织品的标识

棉织物的共同特点是吸湿透气性好、易洗净、带静电少、手感柔软、穿着随便舒适；缺点是弹性差、易起绉、免烫性差、坚牢度比合成纤维织物差。棉织物按织物组织可分为：平纹布、斜纹布和缎纹布。

(1) 平纹布：棉平纹布是各种规格平纹组织棉布的统称。其中包括平纹及平纹变化组织、规格不同、风格各异的各种棉平纹布。如：粗平布、中平布、细平布、纱府绸、半线府绸、全线府绸、麻纱及拉绒平布等 65 种。

(2) 斜纹布：棉斜纹布是各种规格斜纹组织棉布的统称。其中包括斜纹变化组织、规格不同、风格各异的各种棉斜纹布。如：纱斜纹、纱哗叽、半线哗叽、纱卡其、半线纱卡其、全线纱卡其、拉绒斜纹布等共 44 种。

(3) 缎纹布：棉缎纹是各种规格缎纹组织棉布的统称。基中包括缎纹及缎纹变化组织、规格不同、风格各异的各种棉缎纹织物。如：纱直贡、半线直贡、横贡等共 9 种。

1.2 棉及其混纺织物的最新海关统计

以棉为主的纺织面料易起皱，洗后需熨烫，针对棉织物所存在的缺陷在加工过程中需要进行树脂整理以克服这一缺陷。通常树脂整理剂中含有甲醛，我们将棉纺织品中需要进行树脂整理的商品归纳为表 1 所示；根据海关统计，其进出口情况如表 2 所示。

表 1 棉及其混纺织物海关统计口径

海关税则号	货品描述
5209	棉梭织物，含棉 \geq 85%，重量 $>$ 200 克/米
5210	棉梭织物，含棉 $<$ 85%，重量 $<$ 200 克/米
5211	棉梭织物，含棉 $<$ 85%，重量 $>$ 200 克/米
5212	其它棉梭织物，重量 $<$ 200 克/米
6203	男式西服套装等
6204	女式西服套装等
6205	男式衬衫
6206	女式衬衫
6207	男式内衣

6208	女式内衣
------	------

表 2 2009-2018 年棉及其混纺织物进出口统计

金额单位：亿美元

年份	面料				成品			
	出口额	同比%	进口额	同比%	出口额	同比%	进口额	同比%
2009	29.20	-17.22	11.62	-18.12	275.75	-9.09	6.58	-24.94
2010	37.68	29.05	11.76	1.19	312.21	13.22	8.75	32.97
2011	47.94	27.24	12.29	4.57	347.11	11.18	14.19	62.19
2012	46.45	-3.11	12.46	1.34	340.44	-1.92	16.27	14.71
2013	52.03	12	12.44	-0.16	373.41	9.69	18.73	15.07
2014	56.99	9.55	9.92	-20.21	480.76	28.75	20.82	11.2
2015	58.62	-2.86	8.81	-11.25	478.25	-0.52	21.24	2.01
2016	55.63	-5.1	6.93	-21.33	449.77	-5.95	20.87	-1.74
2017	57.76	3.83	6.40	-7.71	433.77	-3.56	20.95	0.36
2018	59.91	3.72	6.35	-0.69	416.12	-4.07	22.90	9.32

1.3 棉及其混纺织物的最新海关统计

1.3.1 棉及其混纺织物近 10 年进出口趋势变化

从近 10 年进出口情况看，棉及其混纺织物出口累计增长 56.1%，进口增长 60.8%。近 10 年来，纺织服装整体出口累计增长 65.9%，棉及其混纺织物出口略低于纺织服装整体出口增速 5 个百分点，增速相对平稳。

表 3 2009-2018 年 10 年棉及其混纺织物进出口额及同比变化图

金额单位：亿美元

年份	进出口额	同比%	出口额	同比%	进口额	同比%
2009	323.15	-10.62	304.95	-9.94	18.20	-20.72
2010	370.40	14.62	349.89	14.74	20.50	12.68
2011	421.54	13.81	395.06	12.91	26.48	29.15
2012	415.62	-1.40	386.89	-2.07	28.73	8.50
2013	456.60	9.86	425.44	9.96	31.16	8.47
2014	568.51	24.51	537.76	26.40	30.75	-1.33
2015	566.92	-0.28	536.87	-0.17	30.05	-2.27
2016	533.20	-5.95	505.40	-5.86	27.80	-7.48
2017	518.87	-2.69	491.53	-2.74	27.35	-1.65
2018	505.28	-2.62	476.02	-3.15	29.25	6.98

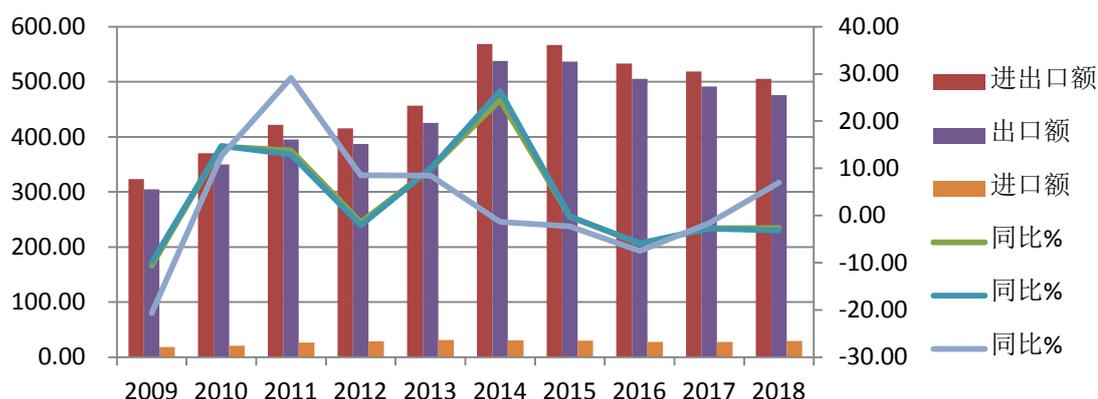


图1 2009-2018年10年棉及混纺织物进出口额及同比变化图

1.3.2 棉及其混纺织物进出口构成统计

棉及其混纺织物以出口为主，在进出口总额中占比近 95%左右，在国际竞争中具有较大的市场和较强的竞争优势。

从棉及其混纺织物的产品结构看，主要包括棉及混纺机织物和包括西服套装、衬衫和男女内衣在内的制成品。各类别产品近 5 年进出口额整理如下：

表 4 棉及其混纺织物产品构成统计

金额单位：亿美元

产品/年份	出口					进口				
	2014	2015	2016	2017	2018	2014	2015	2016	2017	2018
5209	26.59	24.97	23.13	22.95	24.94	5.80	4.82	3.85	3.63	3.70
5210	13.42	14.83	11.43	9.66	9.93	1.12	1.00	0.86	0.79	0.74
5211	16.34	18.26	20.13	22.16	23.89	2.75	2.78	2.05	1.78	1.68
5212	0.65	0.56	0.93	2.99	1.14	0.25	0.21	0.17	0.19	0.23
6203	144.15	142.17	127.03	120.81	123.91	8.62	8.60	8.32	8.27	8.30
6204	254.99	259.13	254.33	249.57	230.58	8.46	8.78	8.68	8.95	10.42
6205	38.37	35.42	31.59	28.92	28.98	2.50	2.39	2.28	2.19	2.46
6206	25.28	23.26	21.32	19.93	19.03	1.00	1.23	1.35	1.34	1.33
6207	6.09	5.66	4.56	4.35	4.33	0.09	0.10	0.08	0.06	0.10
6208	11.88	12.61	10.93	10.19	9.30	0.14	0.14	0.15	0.15	0.29

1.3.3 棉及其混纺织物近 5 年出口国别统计

从下图表中可以看出，我国棉及其混纺织物的出口额在逐年递增，排在前几位的出口市场中美国、欧盟、日本三大传统市场始终排名前三。但随着中国与东

盟签署了自由贸易协议，同时，随着近年来中国纺织服装向东南亚产业转移步伐的加快，对东盟国家出口迅速攀升。2018年，越南超过香港成为单一国家（地区）中的排名第三的国家。

表5 2018年棉及其混纺织物国别出口统计

金额单位：亿美元

序号	国别	出口额	同比%	占比%
	全球	476.02	-3.15	100
	亚洲	205.89	-6.13	43.25
	东盟	56.74	9.33	11.92
	中东	27.97	-23.55	5.88
	非洲	32.82	-10.12	6.9
	欧洲	92.95	-3.81	19.53
	欧盟	81.94	-4.51	17.21
	欧盟十五国	73.42	-7	15.42
	欧盟其他	8.51	24.04	1.79
	拉丁美洲	26.74	-2.68	5.62
	南美洲	16.09	-7.65	3.38
	北美洲	102.82	5.38	21.6
	大洋洲	14.80	5.8	3.11
	一带一路国家	134.00	-3.53	28.15
1	美国	93.02	3.02	19.54
2	日本	47.39	0.5	9.96
3	越南	28.57	32.57	6
4	香港	23.46	-19.61	4.93
5	韩国	16.76	-10.2	3.52
6	孟加拉国	15.47	11.23	3.25
7	英国	14.53	-34.25	3.05
8	德国	13.71	2.37	2.88
9	澳大利亚	12.78	6.48	2.68
10	加拿大	9.80	34.66	2.06
11	法国	9.21	-10.05	1.93
12	俄罗斯联邦	9.15	1.47	1.92
13	荷兰	8.61	15.08	1.81
14	尼日利亚	8.55	-10.57	1.8
15	西班牙	8.54	-6.02	1.79

表6 2017年棉及其混纺织物国别出口统计

金额单位：亿美元

序号	国别	出口额	同比%	占比%
	全球	491.53	-2.74	100
	亚洲	219.35	-2.33	44.63

	东盟	51.89	0.41	10.56
	中东	36.59	-5.93	7.44
	非洲	36.52	-8.76	7.43
	欧洲	96.63	-3.83	19.66
	欧盟	85.81	-5.07	17.46
	欧盟十五国	78.95	-7.18	16.06
	欧盟其他	6.86	28.54	1.4
	拉丁美洲	27.47	7.39	5.59
	南美洲	17.43	15.04	3.55
	北美洲	97.57	-2.78	19.85
	大洋洲	13.99	-2.7	2.85
	一带一路国家	138.90	3.05	28.26
1	美国	90.29	-2.63	18.37
2	日本	47.15	-0.67	9.59
3	香港	29.18	-23.76	5.94
4	英国	22.10	-18.21	4.5
5	越南	21.55	3.05	4.38
6	韩国	18.67	17.48	3.8
7	孟加拉国	13.91	7.99	2.83
8	德国	13.40	-9.12	2.73
9	澳大利亚	12.00	-2.25	2.44
10	沙特阿拉伯	11.67	2.09	2.37
11	法国	10.24	-0.6	2.08
12	尼日利亚	9.56	42.71	1.95
13	阿拉伯联合酋长国	9.37	-14.76	1.91
14	西班牙	9.08	-0.43	1.85
15	俄罗斯联邦	9.02	13.15	1.84

表7 2016年棉及其混纺织物国别出口统计

金额单位：亿美元

序号	国别	出口额	同比%	占比%
	全球	505.40	-5.86	100
	亚洲	224.58	-1.13	44.44
	东盟	51.68	-18.85	10.23
	中东	38.90	-7.98	7.7
	非洲	40.03	-4.07	7.92
	欧洲	100.48	-12.55	19.88
	欧盟	90.39	-12.35	17.89
	欧盟十五国	85.05	-12.39	16.83
	欧盟其他	5.34	-11.69	1.06
	拉丁美洲	25.58	-25.74	5.06
	南美洲	15.15	-30	3

	北美洲	100.36	-3.06	19.86
	大洋洲	14.38	-4.92	2.85
	一带一路国家	134.79	-9.7	26.67
1	美国	92.73	-3.71	18.35
2	日本	47.47	-6.38	9.39
3	香港	38.28	35.34	7.57
4	英国	27.02	-5.42	5.35
5	越南	20.91	-18	4.14
6	韩国	15.89	6.76	3.14
7	德国	14.74	-17.73	2.92
8	孟加拉国	12.88	8.65	2.55
9	澳大利亚	12.27	-5.15	2.43
10	沙特阿拉伯	11.43	30.76	2.26
11	阿拉伯联合酋长国	10.99	-26.46	2.17
12	法国	10.30	-15.89	2.04
13	西班牙	9.12	-0.48	1.8
14	马来西亚	9.06	-36.74	1.79
15	吉尔吉斯斯坦	8.64	64.96	1.71

表 8 2015 年棉及其混纺织物国别出口统计

金额单位：亿美元

序号	国别	出口额	同比%	占比%
	全球	536.87	-0.17	100
	亚洲	227.15	-2.27	42.31
	东盟	63.69	-1.01	11.86
	中东	42.27	16.4	7.87
	非洲	41.72	24.4	7.77
	欧洲	114.90	-5.68	21.4
	欧盟	103.13	-5.02	19.21
	欧盟十五国	97.08	-4.81	18.08
	欧盟其他	6.05	-8.33	1.13
	拉丁美洲	34.45	1.3	6.42
	南美洲	21.64	4.29	4.03
	北美洲	103.52	4.05	19.28
	大洋洲	15.12	-8.16	2.82
	一带一路国家	149.27	-0.41	27.8
1	美国	96.30	4.95	17.94
2	日本	50.70	-12.41	9.44
3	英国	28.56	13.24	5.32
4	香港	28.28	-2.98	5.27
5	越南	25.50	-12.81	4.75
6	德国	17.92	-7.04	3.34
7	阿拉伯联合酋长国	14.94	9.66	2.78

8	韩国	14.88	14.45	2.77
9	马来西亚	14.32	21.02	2.67
10	澳大利亚	12.94	-10.14	2.41
11	法国	12.25	-20.19	2.28
12	孟加拉国	11.85	10.12	2.21
13	俄罗斯联邦	9.42	-11.37	1.75
14	西班牙	9.17	-9.79	1.71
15	沙特阿拉伯	8.74	3.11	1.63

表9 2014年棉及其混纺织物国别出口统计

金额单位：亿美元

序号	国别	出口额	同比%	占比%
	全球	537.76	26.4	100
	亚洲	232.43	33.63	43.22
	东盟	64.34	117.81	11.96
	中东	36.32	74.74	6.75
	非洲	33.54	135.62	6.24
	欧洲	121.82	24.03	22.65
	欧盟	108.58	27.17	20.19
	欧盟十五国	101.99	27.31	18.96
	欧盟其他	6.60	24.97	1.23
	拉丁美洲	34.01	22.17	6.32
	南美洲	20.75	18.94	3.86
	北美洲	99.49	2.13	18.5
	大洋洲	16.47	19.38	3.06
	一带一路国家	149.89	74.92	27.87
1	美国	91.76	3.02	17.06
2	日本	57.89	-11.73	10.76
3	越南	29.25	173.85	5.44
4	香港	29.15	3.13	5.42
5	英国	25.23	44.37	4.69
6	德国	19.28	7.95	3.58
7	法国	15.34	34.82	2.85
8	澳大利亚	14.40	19.09	2.68
9	阿拉伯联合酋长国	13.62	47.03	2.53
10	韩国	13.01	38.3	2.42
11	荷兰	12.28	55.15	2.28
12	马来西亚	11.83	120.35	2.2
13	孟加拉国	10.76	0.31	2
14	俄罗斯联邦	10.63	14.56	1.98
15	西班牙	10.16	12.17	1.89

从出口产品类别情况看,52章涉及相关面料出口59.9亿美元,同比增长3.7%,占棉及其混纺织物出口总额的12.6%,占纺织服装总出口的2.2%。62章中涉及相关制成品占棉及其混纺织物出口总额的87.4%,占纺织服装总出口的15%。

从面料和制成品的市场构成情况看,面料出口排名前5位的市场均为东南亚国家,合计占比62%,依次为孟加拉国、越南、香港、柬埔寨、印度尼西亚,出口额分别为15.2亿美元、10.8亿美元、4.3亿美元、4.1亿美元和2.9亿美元,除对排名第三的香港略有下降外,其余各市场均保持增长。其中印度尼西亚增速最快,达31.4%;孟加拉近10年年均增速超过接近15%,超越香港,稳居出口市场排名首位。

制成品出口以美欧日三大传统市场为主,前三大市场累计占比52.8%,其中对美出口91.8亿美元,增长2.8%;对欧盟出口80.6亿美元,下降4%;对日本出口47.2亿美元,增长0.5%。前十大进口市场中,排名第四的越南增长迅猛,17.8亿美元,增长51.6%。从2014年开始保持高速增长,排名从2009年第93位升至第4位,跻身前五。

表10 2018年棉及其混纺织物中52章面料产品国别统计

金额单位:亿美元

序号	国别	出口额	同比%	占比
	全球	59.91	3.72	100
	亚洲	45.86	4.15	76.55
	东盟	20.64	4.4	34.45
	中东	2.88	-9.07	4.81
	非洲	4.74	-2.69	7.91
	欧洲	1.80	-20.12	3.01
	欧盟	1.36	-26.36	2.27
	欧盟十五国	1.03	-32.43	1.73
	欧盟其他	0.33	2.77	0.55
	拉丁美洲	6.15	12.69	10.26
	南美洲	2.95	10.43	4.93
	北美洲	1.30	21.98	2.17
	大洋洲	0.06	-25.01	0.1
	一带一路国家	42.33	4.89	70.66
1	孟加拉国	15.21	12.29	25.39
2	越南	10.77	9.83	17.98
3	香港	4.31	-3.73	7.19
4	柬埔寨	4.08	3.53	6.82
5	印度尼西亚	2.94	31.45	4.91

6	墨西哥	2.18	13.71	3.64
7	哥伦比亚	1.64	29.65	2.73
8	埃及	1.37	-1.44	2.29
9	美国	1.26	22.55	2.1
10	斯里兰卡	1.15	16.93	1.93

表 11 2018 年棉及其混纺织物中 62 章制成品国别统计

金额单位：亿美元

序号	国别	出口额	同比%	占比%
	全球	416.12	-4.07	100
	亚洲	160.04	-8.72	38.46
	东盟	36.10	12.36	8.68
	中东	25.09	-24.92	6.03
	非洲	28.09	-11.26	6.75
	欧洲	91.15	-3.42	21.9
	欧盟	80.58	-4.03	19.36
	欧盟十五国	72.39	-6.49	17.4
	欧盟其他	8.19	25.08	1.97
	拉丁美洲	20.59	-6.48	4.95
	南美洲	13.14	-10.93	3.16
	北美洲	101.52	5.2	24.4
	大洋洲	14.74	5.98	3.54
	一带一路国家	91.67	-6.97	22.03
1	美国	91.77	2.8	22.05
2	日本	47.21	0.48	11.34
3	香港	19.15	-22.49	4.6
4	越南	17.80	51.57	4.28
5	韩国	15.74	-11.32	3.78
6	英国	14.48	-33.8	3.48
7	德国	13.58	3.56	3.26
8	澳大利亚	12.75	6.51	3.06
9	加拿大	9.75	34.81	2.34
10	法国	9.18	-9.35	2.21

1.4 2014 年-2018 年棉及其混纺织物分省市统计

从下面表中可以看出，近五年来，我国棉及其混纺织物的出口省份主要集中在

在广东、江苏、山东、浙江和上海五省市。近 5 年各省市的集中度呈上升趋势，前 5 大省市占比从 2014 年的 69.2%增至 2018 年的 76.4%，提高了 7.2 个百分点。广东、江苏、浙江三省分别位列各省出口的前 1、2、3 名，从发展趋势看，这些省份凭借其优越的地理位置和齐全的配套产业，在今后相当一段时间内，还是我国棉及其混纺织物的主要出口省份。



表 12 2014-2018 年各省市棉及其混纺织物出口统计 (金额单位: 亿美元)

序号	省份	2018			2017			2016			2015			2014		
		出口额	同比%	占比%												
合计		476.02	-3.15	100	491.53	-2.74	100	505.40	-5.86	100	536.87	-0.17	100	537.76	26.4	100
1	广东	136.77	-16.82	28.73	164.43	-5.02	33.45	173.12	4.01	34.25	166.44	27.81	31	130.23	30.47	24.22
2	江苏	93.07	7.31	19.55	86.73	6.51	17.64	81.43	-0.58	16.11	81.90	-6.53	15.26	87.62	-1.05	16.29
3	浙江	72.46	5.85	15.22	68.46	-1.76	13.93	69.69	-10.78	13.79	78.10	-2.47	14.55	80.08	0.93	14.89
4	山东	32.93	6.55	6.92	30.91	1.01	6.29	30.60	-5.11	6.05	32.25	-1.97	6.01	32.90	8.12	6.12
5	上海	28.68	-0.31	6.03	28.77	-6.99	5.85	30.93	-15.43	6.12	36.58	-11.12	6.81	41.15	-3.87	7.65
6	福建	21.84	-8.14	4.59	23.78	-14.34	4.84	27.76	-10.08	5.49	30.87	-1.24	5.75	31.26	113.31	5.81
7	广西	21.26	41.52	4.47	15.02	10.61	3.06	13.58	-25.12	2.69	18.14	91.22	3.38	9.49	163.75	1.76
8	辽宁	11.97	-0.61	2.51	12.04	-1.07	2.45	12.17	-13.13	2.41	14.01	-17.95	2.61	17.08	19.81	3.18
9	新疆	11.63	-4.78	2.44	12.21	33.71	2.48	9.13	34.02	1.81	6.81	-35.25	1.27	10.52	113.46	1.96
10	湖北	6.93	17.31	1.46	5.91	-4.3	1.2	6.17	4.53	1.22	5.91	-13.21	1.1	6.80	34.55	1.27
11	江西	6.09	-15.42	1.28	7.20	-10.6	1.46	8.05	-15.6	1.59	9.54	-30.83	1.78	13.79	283.09	2.56
12	河北	5.23	0.98	1.1	5.18	-2.74	1.05	5.32	-11.55	1.05	6.02	9.59	1.12	5.49	16.34	1.02
13	安徽	5.17	-6.51	1.09	5.53	-3.47	1.13	5.73	-12.71	1.13	6.57	-14.71	1.22	7.70	53.29	1.43
14	湖南	4.70	23.54	0.99	3.80	17.49	0.77	3.24	12.64	0.64	2.87	-53.65	0.54	6.20	343.56	1.15
15	北京	3.84	-30.62	0.81	5.54	12.7	1.13	4.92	-19.33	0.97	6.09	16.13	1.14	5.25	3	0.98
16	河南	3.79	10.16	0.8	3.44	-6.85	0.7	3.69	1.4	0.73	3.64	-40.1	0.68	6.08	79.39	1.13
17	天津	3.44	10.35	0.72	3.12	-8.67	0.63	3.42	-18.02	0.68	4.17	3.23	0.78	4.04	5.61	0.75
18	四川	1.67	-23.12	0.35	2.17	-31.43	0.44	3.17	-28.36	0.63	4.42	-44.59	0.82	7.97	166.71	1.48
19	西藏	0.89	32.27	0.19	0.67	-20.68	0.14	0.85	-45.19	0.17	1.54	-55.99	0.29	3.51	254.52	0.65
20	陕西	0.84	36.31	0.18	0.61	111.48	0.12	0.29	-33.08	0.06	0.43	-31.4	0.08	0.63	142.77	0.12

1.5 我国在棉及其混纺织物方面的优势

1.5.1 我国棉及其混纺织物出口的优势

(1) 工业基础好

棉及其混纺织物生产行业是中国纺织工业中基础最好的传统产业，棉纺织品出口在我国纺织品出口中一直占据重要地位。据中国海关统计，2018 年棉机织物的出口金额达 135.3 亿美元，占面料出口额的 23.1%，占纺织品总出口额的 11.4%。出口占比较 10 年前有所下降 3 个百分点，且呈现量减价增的趋势。棉及混纺制梭织服装出口金额 415.9 亿美元，占服装出口的 60.6%。棉花作为天然纤维，向着高品质、高附加值的方向发展。纺织基础设施的投资规模和速度加快，在纺织工业技术和设备的更新换代上也呈现出快速发展的势头。

(2) 纺织服装综合竞争力短期内仍居全球首位

中国纺织服装业基础雄厚、产业链配套完善，综合竞争力仍是翘楚。我国自 1994 年起至今已连续 25 年保持全球纺织服装出口第一。中国纺织服装在全球的出口份额达 35.8%，尽管较 2015 年有所回落，但中国在全球纺织服装出口中的领跑地位短期内尚无任何国家或地区可以取代。我国是一个纺织大国，纺织加工历史悠久，有着极其丰富的纺织加工原料。目前，我国棉花产量、加工量及化学纤维的加工量均占世界总量的 25%以上，均居世界第一，这为纺织品的顺利加工提供了有力的保证。

(3) 国内产业链完备

我国棉及其混纺织物的加工包括纺、织、染、整、辅料、缝制加工、机械配件供应等一系列工序，都已经形成了完整的产业链。生产效率高，整体配套能力强，加上服务质量的不断提高，对于不同客户要求和质量要求的棉及其混纺织物的加工，都可以在最短时间内完成。欧美日等国外买家在采购过程中加强对供货商生产过程中的厂房设备、质量体系、环保、社会责任等多方面核查与认证，中国企业通常作为供应商成为首要选择。

(4) 企业具备全球化资源配置的供应链管理能力和

随着纺织服装产业的不断发展，一批具备强大的管理能力、资金储备和供应链控制能力的企业涌现出来。为了规避国内成本上升压力，加大了在东南亚投资

设厂的步伐。不少企业借助越南、孟加拉、柬埔寨等东南亚国家劳动力资源优势 and 进入发达国家市场的关税优惠政策，将纺织服装业前端向东南亚延伸，扩大了商机；并通过全球化资源配置，降低成本，在国际产能合作中实现了共赢。

（5）出口企业分布面广、数量多，形成产业集群优势

全国出口棉及其混纺织物的出口企业累计达***家，以民营企业为主。多年来形成了中小型生产型民营企业与当地大型企业集团互为依存的关系，形成了紧密型的地方产业集群发展格局。棉及其混纺织物的出口企业包括民营企业、国有企业及三资企业。在这些企业中，民营企业包括集体和私营企业，在出口企业构成中占比接近 70%，出口企业家数在 2009-2018 年的 10 年间增长 49%，在出口企业类型中居首。三资企业在出口中占 17.7%。国有企业占 12.8%。从贸易方式来看，以一般贸易为主，2018 年一般贸易出口 327.6 亿美元，占比接近 70%。

1.5.2 我国棉及其混纺织物出口存在的困难及问题

（1）综合成本较高

尽管国家频繁出台减税降费的政策，但纺织行业中劳动力、能源、原料、环保成本仍然大幅上升。特别是 2017 年环保监管措施日趋严格，大量中小企业关停，推高下游企业生产成本。此外，由于中小企业融资问题长期难以解决，直接影响企业盈利和转型升级资金的投入，影响印染行业技术改造速度和产品附加值提高速度。

（2）中美贸易摩擦升级

自美国总统特朗普就职后，全球化进程受阻，贸易保护主义抬头。2018 年以来，中美贸易摩擦持续升温，中美经贸摩擦带来的不确定性已经在迫使美国采购商对采购战略和供应链布局进行大幅调整。根据海关统计，中美贸易摩擦影响已经显现：2018 年中国对美清单 3 中纺织服装 78.6 亿美元，占我国对美纺织服装出口总额的 16%，涉及出口企业 1.9 万家左右。2019 年前三季度，中国对美出口下降 15%，降幅近 10 年来最大。短期来看，企业因关税增加而蒙受税费损失，长期看，我对美出口规模下降。

（3）贸易保护主义抬头

此外，随着中美贸易摩擦的升级以及全球经济形势持续走低，贸易保护主义

抬头。2018年，我国产品遭遇106起贸易救济调查，其中反倾销60起，反补贴29起，保障措施17起，案件数量同比上升41.3%。纺织服装领域立案共14起，其中原审案件10件，涉案金额2.5亿美元。与2016年相比，原审案件总数增长14%，涉案金额增长40%。

2019年贸易摩擦仍然形势严峻。截至2019年11月，纺织服装领域新立案案件数量为11起，其中3起反倾销原审案件，1起保障措施原审案件，2起337调查案件，5起日落复审案件，涉案总金额近17.5亿美元，其中印尼一次性发动的三起保障措施案件涉案金额为13.78亿美元，占2019年涉案总额的78.74%，为本年度纺织服装领域涉案金额最大的案件。与2018年14起新立案案件相比，案件数量同比下降了21.4%，涉案金额上升了600%。中国纺织服装行业贸易摩擦形势依然严峻。

（4）高品质棉花等原材料供应不足

纺织服装行业高附加值产品竞争优势明显，出口产品结构正持续稳定升级。企业提质增效的过程中，对高端进口棉花生产性需求强劲。但因中美贸易摩擦持续升级，中国对进口美棉实施关税反制措施，美棉进口成本大幅提高。从2019年前三季度情况看，中国自美国进口棉花大幅下降，1-9月累计进口美棉30.9万吨，同比下降34.9%。美国在中国进口来源地中排名第一的位置，首次被澳大利亚超越。中国企业或将从其他国家转口美棉增加成本；或者在原来基础上选择价格更高的澳棉、乌棉、以及价格较低但质量波动较大的印度棉。解决企业原材料缺口有待解决。

（5）产业链外移速度加快

随着中美贸易摩擦，加速了多元化采购的趋势，大量采购商开始从中国向东南亚等国家的转移。据美国时尚协会统计，有接近超过70%的采购商拟降低在中国采购比例。本届交易会上，大量品牌展区企业都打出了具备海外生产能力的广告。

从产能看，以纺织服装出口大省江苏为例，超过200人工厂数量逐年减少，从前常见的千人的大厂更是罕见。既不能承接几万件的大批量订单，也不能保证海外采购商的验厂要求。而在缅甸、越南、柬埔寨等国家，服装工厂普遍在千人的规模，随时可以消化10万件的长期订单。

从采购趋势看，如果中国企业无法进行全球化资源配置，即使降低价格，也不能留住原有订单。未来五至十年将有 10%-15% 的订单规模向海外转移。据推算，5-10 年后转移规模大约在 260 亿-400 亿美元之间。经调研，大量外贸企业表示，其海外工厂都已经开始盈利，并将加快产能向海外转移的速度。

1.6 棉及其混纺织物出口潜在目标市场分析

1.6.1 美欧日三大传统市场

欧美日是中国纺织服装出口的三大传统市场，其中棉及其混纺织物对三大市场出口的合计占比为 46.7%，较 2009 年的 64.1% 回落了 17.5 个百分点。三大传统市场在出口中的市场份额正逐步被“一带一路”沿线的东南亚市场和俄罗斯市场逐步取代。“一带一路”市场占比从 12.9% 增至 28.2%，扩大了 15.3 个百分点，恰好填补了三大主要市场下降的份额。

美国是中国棉及其混纺织物出口最大的市场，中国对美出口相对稳定。但 2018 年开始，中美贸易摩擦频发，人民币对美元宽幅波动，企业短期面临结汇损失、利润下降，中长期面临较大的接单压力，行业在国际上整体的价格比较优势被进一步削弱。2019 年前三季度棉及其混纺织物对美出口 61.4 亿美元，下降 15%。其中 52 章中面料部分出口 9554.7 万美元，同比增长 2.6%；62 章中服装部分出口 60.4 亿美元，同比下降 15.2%。

欧盟、日本——欧盟是中国最大的在中国棉及其混纺织物出口市场中占比下降最多，2009 年，欧盟占比为 25.3%，2018 年，欧盟占比降至 17.2%，降幅高达 8.1 个百分点。日本在中国棉及其混纺织物出口市场排名第二，占比从 2008 年的 17.6% 降至 10%，下降 7.6 个百分点。

1.6.2 “一带一路”市场——东盟

2010 年 1 月 1 日中国—东盟自由贸易区正式全面启动，自贸区建成后东盟和中国的贸易占到世界贸易的 13%，成为一个涵盖 11 个国家、19 亿人口、GDP 达 6 万亿美元的巨大经济体，是目前世界人口最多的自贸区，也是发展中国家间最大的自贸区。中国与东盟国家双方在进出口贸易、相互投资、承包劳务等领域的合作都取得了相当大的进展。

中国与东盟国家发展经贸合作具有得天独厚的地缘优势，双方在资源构成、产业结构、进出口产品方面有着明显的互补性，开展合作的潜力巨大，前景十分广阔。自中国—东盟自由贸易区成立以来，通过这些国家转口销售到美国等发达国家的纺织品越来越多，不少服装制造商已开始借道东盟，充分利用双边贸易零关税的优惠政策，出口中国生产的纱线、面料等半成品，再利用越南、柬埔寨、缅甸、老挝等国劳动力资源优势 and 优惠的关税政策，完成产品的后续加工后出口到美国、欧盟等国，打开了新的出口渠道。

特别是近 5 年来，原材料涨价、国内劳动力成本提高和国外订单价格不断下滑等诸多不利因素影响下，中国不少企业选择将东部地区的生产基地转移到东盟国家，而将国内作为设计、制版和打样中心，最终形成以国际贸易为龙头，国外、国内生产基地以及国内打样设计中心三者联动的发展格局。海外设厂和国内生产基地迁移降低了生产成本，生产规模得到扩大，有效解决了当前外贸企业普遍面临的发展难题，开拓了企业可持续发展的新篇章。

与东盟国家的合作将是未来中国纺织品出口的一大亮点，东盟已经我国棉及其混纺织物的重要目标市场。特别是 52 章棉及其混纺织物的出口中，以东盟国家为主，越南、柬埔寨、印度尼西亚分别位列第 3、4、5 位，合计占比 30%。

1.6.1 “一带一路”市场——俄罗斯

俄罗斯拥有大约 1.5 亿人口以及 130 多个民族，其中俄罗斯人约占 83%。俄罗斯海关统计，中国是俄罗斯第一大贸易伙伴国，纺织服装在俄罗斯市场占比超过 50%。由于俄罗斯轻工业基础薄弱，纺织服装生产能力不足，主要靠进口满足国内市场需求。根据世界银行公布数据显示，俄罗斯 GDP 从 2009 年的 1.2 万亿美元增至 2018 年的 1.66 万亿美元，10 年间累计增长了 38.3%。根据 2019 年 2 月俄罗斯联邦统计局的初步估值，2018 年 GDP 增长 2.3%，创下了自 2012 年以来的新高。

俄罗斯市场对纺织品的需求很大，每年消费各类纺织品约 170 亿美元，服装消费大约 360 亿美元。据俄官方统计，俄服装市场每年消费棉布 48 亿平方米以及大量其它家用纺织品。从年度进出口情况看，中国对俄罗斯纺织服装贸易以出口为主，占比超过 99%。1999-2018 年的 20 年间，中国—俄罗斯纺织服装出

口额 7.6 亿美元增至 2018 年的 92.8 亿美元，增长了 11 倍。从 2009-2018 年的 10 年间，中国-俄罗斯纺织服装进出口额增长了 1.3 倍，年均增速达 13%。中国纺织服装对全球出口 10 年平均增长 6.5%，对俄罗斯高于平均增速近 7 个百分点。俄罗斯在我纺织服装出口市场排名从 2009 年的第 9 位，上升到 2018 年的第 5 位，位列美国、日本、越南、香港之后。经初步分析，2019-2024 年未来 6 年间，俄罗斯经济稳中向好，人均纺织服装消费能力随 GDP 保持稳定增长。由于俄罗斯轻工业水平滞后，未来 5-10 年内俄对纺织服装进口的依赖还将延续。综合前 20 年平均增长情况，在两国纺织服装贸易保持常态化发展的前提下，以 13% 的年均增长率预测，2024 年纺织服装出口额将达到 193.2 亿美元。

俄罗斯颁布政府法令，自 2019 年起对服装、鞋类、家用纺织品及轮胎制品等 10 大类产品强制采用电子标签。我纺织服装产品进入俄罗斯（及欧亚经济联盟成员国）须粘贴并被电子标签。电子标签所含信息包括制造商、国别、材质、品牌、有效期、海关、税务及流通等信息。此项措施实施后，灰色渠道进口的纺织服装产品无法在俄罗斯正规渠道销售。长期而言，规范化经营将有利于我纺织服装对俄罗斯出口，为扩大对俄罗斯纺织品服装出口提供了良好契机。

2. 国际标准和技术规范与我国的差异

2.1 概述

在纺织品出口贸易中，许多进口国为了限制国外纺织产品的进入，保护本国市场，常采用绿色壁垒和技术壁垒，即商品进口国在实施贸易进口管制时，以保护环境和保障人身安全为理由，对进口的纺织品采用严格的技术法规和技术标准以及繁多的合格评定程序，甚至颁布法律条例等明确规定了进口纺织品必须符合进口国标准，以达到限制外国竞争性产品进入和保护国内产业和经济利益的目的。

2.1.1 国外有关棉及其混纺织物甲醛含量标准

有关棉及其混纺织物甲醛含量的国际标准和国外标准国外主要有国际标准（ISO）、美国染化工作者协会标准(AATCC)，英国锡莱研究所标准，德国标准(DIN)，日本标准（JIS）。另外，美国、欧盟的一些大型的国际采购商或公司为了保证采购产品的质量，往往根据自己的要求，参考以上的各类标准，制定自己的商业标准或本公司的标准。以上这些标准，大多是试验方法标准，如果是产品标准，多数以最终用途来定，不分纤维种类。这些标准中涉及棉及其混纺织物甲醛的主要分为两类，一是游离甲醛的测定；二是释放甲醛的测定，在每一类中同时涉及到不同的测试方法。代表性的标准主要为：

(1) ISO 14184-1: 2011 《纺织品 甲醛的测定 第 1 部分：游离水解的甲醛（水萃取法）》

(2) ISO 14184-2: 2011 《纺织品 甲醛的测定 第 2 部分：释放甲醛（蒸气吸收法）》

(3) 国际生态纺织品研究与检验协会 Oeko-Tex Standard 100 《生态纺织品标准 100 通用及特别技术条件》

(4) 美国染化工作者协会标准 AATCC 112-2014 《纺织品布面甲醛的测定—蒸气吸收法》

(5) 日本厚生省 JIS L 1041-2011 《树脂加工纺织品试验方法》

(6) 欧盟生态纺织品标签标准 2017/1392/EU-纺织品生态标签 (ECO-Label)

2.1.2 我国有关棉及其混纺织物甲醛含量标准

我国有关纺织品的标准一般分为强制性标准和推荐性标准。所谓强制性标准，

是指具有法律属性，在一定范围内通过法律、行政法规等强制手段加以实施的标准。其中有关棉及其混纺织物甲醛含量标准大都属于推荐性标准，这些标准的制定大多参照国际标准制定，涉及到的标准主要有：

(1) GB/T 2912.1-2009《纺织品 甲醛的测定 第 1 部分：游离和水解的甲醛（水萃取法）》

(2) GB/T 2912.2-2009《纺织品 甲醛的测定 第 2 部分：释放甲醛（蒸气吸收法）》

(3) GB/T 18885-2009《生态纺织品技术要求》

(4) GB 18401-2010《国家纺织产品基本安全技术规范》（强制性标准）

(5) GB 31701-2015《婴幼儿及儿童纺织产品安全技术规范》（强制性标准）

(6) HJ/T 307-2006《环境标志产品技术要求生态纺织品》（行业标准）

2.2 国外技术规范与我国标准的主要差异

2.2.1 产品分类

我国 GB 18401-2010《国家纺织产品基本安全技术规范》标准根据产品的最终用途，并考虑到产品的实际使用情况，将纺织品分为 3 种类型，即婴幼儿纺织品、直接接触皮肤的纺织产品和非直接接触皮肤的纺织产品，需用户再加工后方可使用的产品（例如，面料、纱线）根据其最终用途归类。我国 GB 31701-2015《婴幼儿及儿童纺织产品安全技术规范》标准将婴幼儿及儿童纺织品也分为 A 类（婴幼儿纺织品）、B 类（直接接触皮肤的儿童纺织产品）和 C 类（非直接接触皮肤的儿童纺织产品），国外同类标准如国际生态纺织品研究与检验协会 Oeko-Tex Standard 100《生态纺织品标准 100 通用及特别技术条件》，将产品按用途分为 4 类（装饰材料也列为一类）。我国 GB/T 18885-2009《生态纺织品技术要求》参照国际标准 Oeko-Tex Standard 100 制定，也将产品按用途分为 4 类。

国外和我国纺织品生态纺织品标准中，将婴儿用品单独作为一类，是出于对婴儿要特别保护这样的考虑。由于婴儿皮肤非常娇嫩、敏感，两种标准对婴儿产品中有害物质的含量都进行了最严格的规定，包括甲醛的含量、pH 值和产品的唾液牢度测试，保证了纺织品上的染料或涂料在婴儿咬、嚼的状态下也不会从织物中渗出。同时，国内外标准均将婴幼儿的年龄由 24 个月改为 36 个月，扩大了

婴儿保护范围。另外，由于纺织品同人体接触的面积不同，因而可造成的危害程度不同；与皮肤的接触面积越大，则可能造成的危害程度就会越大，因而更应该严格要求。所以，能满足高要求的产品，亦适用于要求较低的其他用途。换句话说，获级别 I 认证的产品，亦可用于级别 II、III 和 IV 之用途。生态纺织品标准中的其余三种分类也正是基于这样的考虑。

2.2.2 技术要求

欧盟最早对纺织品和服装中有害物质实施控制。实施限量的有害物质项目除甲醛含量外，主要有 pH 值、禁用偶氮染料、五氯苯酚、镍 (Ni) 标准释放量。欧盟生态纺织品标签标准主要有 2017/1392/EU-纺织品生态标签 (ECO-Label) 规范和 Oeko-Tex Standard 100。对应标准我国有 GB 18401-2010《国家纺织产品基本安全技术规范》和 GB/T 18885-2009《生态纺织品技术要求》。规定了纺织产品的分类、基本安全技术要求、试验方法和检验规则等。

我国标准 GB/T 2912.1-2009《纺织品 甲醛的测定 第 1 部分：游离和水解的甲醛（水萃取法）》和 GB/T 2912.2-2009《纺织品 甲醛的测定 第 2 部分：释放甲醛（蒸气吸收法）》和国际标准 ISO 14184-1:2011《纺织品 甲醛的测定 第 1 部分：游离水解的甲醛（水萃取法）》、ISO 14184-2:2011《纺织品 甲醛的测定 第 2 部分：释放甲醛（蒸气吸收法）》是等效的，而且也基本等同于美国染化工作者协会标准 AATCC 112-2014 和日本厚生省 JISL 1041-2011《树脂加工纺织品试验方法》标准。

在生态纺织品标准方面，我国《生态纺织品技术要求》标准 (GB/T 18885-2009) 参照国际环保纺织协会 (Oeko-Tex Standard 100) (2008 年第一版) 制定，甲醛含量规定婴儿用品 (I 类产品) 不大于 20 mg/kg、直接接触皮肤产品 (II 类产品) 不大于 75 mg/kg、不直接接触皮肤产品 (III 类产品) 不大于 300 mg/kg、装饰材料 (IV 类产品) 不大于 300 mg/kg。但 Oeko-Tex Standard 100 自 2003 年起每年都会补充修改，2019 版 Oeko-Tex Standard 100 将婴儿用品甲醛含量规定为 16 mg/kg 以下，不直接接触皮肤产品中甲醛的含量规定至 150 mg/kg 以下。欧盟 ECO-Label 中分类与 GB 18401-2010《国家纺织产品基本安全技术规范》对甲醛含量的要求稍高，婴幼儿及内衣要求甲醛限量为 30 mg/kg，中外衣甲醛限量为 75 mg/kg，而 GB 18401-2010《国家纺织产品基本安全技术规范》中非直

接接触皮肤用品限量要求为 300 mg/kg。美国对纺织品中甲醛的限量要求比较低，为 500 mg/kg，满足国内标准要求的一定满足美国标准要求。日本 112 号法令要求与国内标准很接近，分类中加入了“外衣”，甲醛限量为 1000 mg/kg，相比国内标准中非直接接触皮肤用品中 300 mg/kg 的限量，其要求较低。

我国 GB 18401-2010《国家纺织产品基本安全技术规范》标准属强制性国家标准，其技术要求，虽然参照了 Oeko-Tex Standard 100，但在制定时结合我国国情，充分考虑了我国纺织行业技术发展水平、产品质量因素，既能达到保护健康和安全的目的，又能降低成本。Oeko-Tex Standard 100 是标签标准，只有自愿申请该标签的产品才必须符合其标准要求。我国 GB18401-2010《国家纺织产品基本安全技术规范》标准许多项目未被列入考核指标中，如金属、杀虫剂、有机氯载体及 PVC 增塑剂等。列入的强制性考核项目有甲醛含量、pH 值、异味、染色牢度及禁用可分解致癌芳香胺染料 5 项考核指标。其中，染色牢度个别指标较 Oeko-Tex Standard 100 偏低，另外，Oeko-Tex Standard 100 对耐唾液色牢度仅以是否“牢固”来评价，没有一个界定等级，不便于操作，我国标准对婴儿用品类产品给出了具体的牢度等级（4 级），其它几类不作考核。

2.3 欧洲生态标准

2.3.1 ECO-Label

“欧盟生态标签认证”（ECO-Label）是由欧盟执法委员会于 1992 年出台的自愿性标章制度，生产商在符合有关标准的产品贴附标签，显示其产品能够减少对生态环境的影响。生态标签申请价格不菲，申请标准也较为严格。企业申请该标签纯属自愿行为，获得生态标签，不但有助于提高产品档次并赢得更广泛的客户群，更是拿到了产品畅销“大欧洲”的通行证，因生态标签的认证比欧盟其他准入的法规更为严格，欧盟所指定的生态标签在其现有的 25 个成员国及欧洲经济区的其他国家内都予以认可。

最早的纺织品标准 ECO-Label 是根据 1992 年 2 月 17 日欧盟委员会 1999/178/EC 法令而建立的。2017 年 7 月 27 日，欧盟发布了委员会决定 2017/1393/EU，对原欧盟纺织品生态标签标准 2014/350/EU 进行了大幅修订。此次修订除了对 2014/350/EU 号决议及其附件有多项修订外，还延长纺织品生态标签认证规定的有效期，由 2018 年 6 月延长至采纳决议当日起计算的 78 个月内，

即 2024 年 1 月。它分为三个主要类目，即纺织纤维标准、纺织加工和化学品标准、使用标准的适用性。新标准修订决议适用的各种纺织纤维的定义，令半制成纺织品也有机会获得生态标签认证。同时，对有害物质或混合物的危害特性，重金属溶出，禁用和限制使用的纺织化学品，即纺织染料和纺织助剂等做出了明确的新规定，其禁止使用与限制使用的面比过去标准宽，要求也比 Oeko-Tex Standard 标准 100 更严。

2.3.2 Oeko-Tex Standard 100

1992 年 4 月 7 日，奥地利纺织研究院与德国海恩斯坦研究院正式公布了第一版 Oeko-Tex Standard 100（生态纺织品标准）。1993 年 2 月 11 日它们在瑞士苏黎世纺织检验公司（TESTEX）正式签署建立“国际生态纺织品研究和检验协会”（International Association for Research and Testing in the Field of Textile Ecology），现在有 16 个检测协会，它们的主要任务是检测纺织品的有害物质以确定它们的安全性。

Oeko-Tex Standard 100 自 1992 年公布第一版以后，又于 1995 年至 2002 年先后经历四个版本，自 2003 年起，国际生态纺织品研究和检测协会根据国际市场的要求和趋势几乎每年都对 Oeko-Tex Standard 100 进行修订。2019 年 1 月 2 日该协会发布了新版的纺织产品 Oeko-Tex Standard 100，更新了测试标准和限量值，新标准自 2019 年 4 月 1 日起生效。该标准是根据最新的科学知识，对纱线、纤维以及各类纺织品的有害物质含量规定限度。只有按照严格检测和检查程序提供可证明质量担保的生产商才允许在他们的产品上使用 Oeko-Tex 标签。由于考虑得种类多而细，Oeko-Tex Standard 100 有较高的知名度，是国际使用最为广泛的纺织品生态标志。现在国内纺织行业，从纤维纱线的织造到坯布的染整加工，从内衣到家纺，从面料到辅料，都有相当数量的领军企业加入到 Oeko-Tex Standard 100 标签计划中来。

2.3.3 欧盟 REACH 法规

为了对人类安全和自然环境实施更好的保护，维持欧盟在化学品领域的优势地位，欧盟议会和欧盟理事会于 2006 年通过了欧盟化学品管理新法，即《关于化学品注册、评估、许可和限制规定》（简称 REACH），以应对化学品监管法规的混乱和缺陷。该法规与 2007 年 6 月 1 日正式生效。

根据欧盟 REACH 法规规定，自 2018 年 6 月 1 日起，年进口量为 1 吨以上的未注册化学品将不允许投放欧盟市场。该体系将欧盟市场上约 3 万种化工产品及其下游的纺织、轻工、制药及众多行业的产品纳入欧盟统一的监管体系，对化学品的整个生命周期实行安全管理，并将原来由政府主管机构承担的收集、整理、公布化学品安全使用的责任转由企业承担。至 2019 年，REACH 法规下规定的高度关注物质（SVHC）已增至 197 项。由于甲醛在纺织品的含量方面已由欧盟的（EU）2018/1513 号法规管控了，故不包含在 REACH 法规内。REACH 法规不再只强调化学品生产者的责任，而是从产业链条上重新明确各行业的责任和义务，纺织行业作为化学品物质的下游产业，法规的新变化无疑增加了其成本和市场进入难度。

2.3.4 ECO-Label 与 Oeko-Tex Standard 100 的比较

随着绿色观念深入人心，越来越多的纺织品出口商积极进行生态纺织品认证，ECO-Label 和 Oeko-Tex Standard 100 是欧盟在纺织品领域应用最广泛的两种“绿色”标签。欧盟生态纺织品 ECO-Label 标准与 Oeko-Tex Standard 100 由于考核体系的不同，差异是多方面的。

首先是标准发布主体和法律效力不同。生态纺织品 ECO-Label 标准由欧盟发布，各成员国应将此作为本国政令，属于政府行为。Oeko-Tex Standard 100 是由国际纺织品生态研究和检验协会发布，该协会为国际民间组织，属于商业标准，不像 ECO-Label 具有法律效力。

其次是考虑的生态要素不同。这一点从它们在标签上所注可以清楚地反映，Oeko-Tex Standard 100 标志的内容是“可信任纺织品—按照 Oeko-Tex Standard 100 标准检测有害物质”。生态纺织品标准 100 主要检测及限制纺织品有害物质的含量，保证产品使用时不会对人体健康造成危害，该标准除将挥发性物质的挥发量作为有害物质加以控制外，没有考虑环境负荷方面的因素，只对纺织品成品上含有的有害物质考虑得较多而细。Oeko-Tex Standard 100 标志认证较为宽松，标准更新速度快，但它始终针对最终产品的生态性提出要求，国内外企业对这个专业标准的认可度较高，适应能力强。而 ECO-Label 标注为“降低了水污染，限制危害性物质，覆盖了产品全部生产链。”规范明确指出：“规范的实施旨在减少整个纺织生产链（包括纤维生产、纺纱、织造、印染前处理、印染后整理、成衣

制作) 中关键加工工序对水环境的污染”, 除考虑限制产品及其生产中危害性物质外, 对产品各个阶段对环境的影响进行科学评估, 避免全流程中可能对环境 and 公众产生的危害。它的标准通过科学研究和广泛考虑制定, ECO-label 每 3-5 年会进行补充和修改, 比 Oeko-Tex 标准限值更加严苛, 标准申请更为困难, 且其认证有效期仅为三年, 目前获得该标志的欧盟企业主要来自丹麦和法国等发达国家, 使发展中国家对欧盟的贸易出口面临更大的挑战。

2.3.4 对甲醛含量的限定

按 ECO-Label 标准, 最终织物中, 游离甲醛和部分可水解的甲醛含量, 婴儿 (<36 个月) 和直接与皮肤接触的产品小于 16 mg/kg、非直接接触皮肤类产品小于 75 mg/kg。评估与检定: 申请者需提交没有施用含甲醛类产品的声明, 或者提交一份使用方法 EN ISO 14184-1 测试的试验报告。

按 Oeko-Tex Standard 100 标准, 就甲醛含量来说, 最新版 (2019 版) 规定婴儿用品 (I 类产品) 为小于 16 mg/kg、直接接触皮肤产品 (II 类产品) 小于 75 mg/kg、不直接接触皮肤产品 (III 类产品) 小于 150 mg/kg、装饰材料 (IV 类产品) 小于 300 mg/kg。

3. 目标市场的标准和技术法规与我国的差异

3.1 技术法规、标准

3.1.1 技术法规、标准的基本内容

按照 TBT 协定中技术法规的定义:

技术法规: 指强制执行的规定产品特性或相应加工和生产方法, 包括可适用的行政管理规定在内的文件。

技术法规也可包括或专门规定用于产品加工或生产方法的术语、符号、包装、标志或标签要求方面的内容, 它有时也可叫指令、法规、法律等不同称谓。它是一种强制性的规定文件。

技术法规按照其来源可分为两种:

(1) 正式技术法规，即涉及产品的强制执行的文件，通常由国家、地方或部门政府权力机关发布。例如：全国人大批准发布的法律、国务院批准发布的中央法规，以及省级地方政府批准发布的规章等。

(2) 事实性法规，由部分机构发布的指示、指南，它在事实上是不得不执行的文件。如 ISO、IEC 等非政府组织制定的指南等。

按照 TBT 协定中标准的定义：

标准：为了通用或反复使用的目的，由公认机构批准的描述产品的或其加工和生产方法的规则、指南或特性的文件。

标准可以包括或专门规定用于产品、加工或生产方法的术语、符号、包装、标志或标签要求方面的内容。

3.1.2 技术法规和标准的区别

技术法规和标准在执行中是不同的。标准的符合是自愿的，而技术法规是强制性的，两者在国际贸易中的使用也是不同的，如果进口产品不能满足该国技术法规的要求，将不允许进入市场销售，而没有符合标准的进口产品也可进入市场。但如果消费者宁愿购买达到本地标准的产品，那么其市场的销售会受到影响。

3.2 合格评定程序

3.2.1 合格评定程序的基本内容

按照 TBT 协定中合格评定程序的定义：

合格评定程序：直接或间接用来确定是否满足技术法规或标准相应规定的技术程序（技术性贸易壁垒协议，简称 TBT 协议）。

规定的技术程序是指技术性贸易壁垒协议（简称 TBT 协议）。合格评定程序包括抽样、检测和检验程序；符合性的评价、验证和合格保证程序；注册、认可和批准程序以及它们的综合程序。一般由出口商承担该程序中发生的费用。

目前开展合格评定的国际组织有：国际标准化组织（ISO）、国际电工委员会（IEC）、国际认可论坛（IAF）、国际实验室认可大会（ICAC）、国际审核员培训注册协会（IAFCA）等。

3.2.2 合格评定程序的形式

按照 TBT 协议，合格评定程序可分成检验程序、认证、认可和注册批准程序

四个层次：

(1) 第一个层次是检验程序（包括取样、检测、检验、符合性验证等）。它直接检查产品特性或与其有关的工艺和生产方法与技术法规、标准要求的符合性，属于直接确定是否满足技术法规或标准有关要求的“直接的合格评定程序”。

(2) 第二个层次是认证，主要分为产品认证和体系认证。产品认证包括安全认证和合格认证等，体系认证包括质量管理体系认证、环境管理体系认证、职业安全健康体系认证和信息安全体系认证等。

(3) 第三个层次是认可。WTO 鼓励成员国通过相互认可协议来减少多重测试和认证，以便利国际贸易。

(4) 第四个层次是注册批准。注册批准程序更多的是政府贸易管制的手段，体现了国家的权力、政策和意志。

在合格评定程序的应用过程中，ISO 将合格评定程序总结为 8 种表现形式，即：型式试验、型式试验+工厂抽样检验、型式试验+市场抽样检验、型式试验+工厂抽样检验+市场抽样检验、型式试验+工厂抽样检验+市场抽样检验+企业质量体系检查+发证后跟踪监督、企业质量体系检查、批量检验、100% 检验；欧盟在新方法指令中使用的合格评定程序包括 8 种基本模式，即：模式 A 内部生产控制、模式 BEC-型式试验、模式 C 符合型式声明、模式 D 生产质量保证、模式 E 产品质量保证、模式 F 产品验证、模式 G 单件验证、模式 H 全面质量保证。

“合格评定程序”是在 TBT 协议中首次引入的新概念。合格评定程序的目的在于积极地推动各成员认证制度的相互认可。事实上，某些国家为达到限制进口的目的，都在合格评定程序上大做文章，比如收取高昂费用、制订繁琐程序。协议中有关合格评定程序的规定全面地涉及了合格评定程序的条件、次序、处理时间、资料要求、费用收取、变更通知、相互统一等内容，为了相互承认由各自合格评定程序所确定的结果，协议规定必须通过事先磋商明确出口成员方的有关合格评定机构是否具有充分持久的技术管辖权。各成员方无论是制订、采纳和实施合格评定程序，还是确认合格评定机构是否具有充分持久的技术管辖权，都应以国际标准化机构颁布的有关指南或建议为基础，如果已有国际合格评定程序或区域合格评定程序，成员方应与之一致。

在合格评定程序中值得关注的是认证问题。认证分为管理体系认证和品质

量认证，前者是对企业管理水平的认可，注重的是产品生产全过程的控制，包括加工环境条件及相关配套体系的管理（如污水处理等），如 ISO 9000、ISO 14000 等；后者则偏重产品标准及产品的质量，通过检测报告及证书的方式证明本产品的实物质量，如 JIS 认证、CSA 认证、CE 认证、Oko-Tex Standard100 绿色纺织品认证、方圆产品合格标志认证、中国环境标志认证等等。认证的目的也是为了促进国家间的相互认可、简化手续和减少浪费，同时帮助消费者识别优质产品。

在贸易实务中，产品质量认证分为“自我认证”和“第三方认证”。前者曾在欧洲各国比较流行，是贸易双方已对出口方企业的检测条件有了充分认可的基础上进行的，为保证质量需要在贸易过程中对拟出口的产品进行封样。“第三方认证”是经济全球化发展的必然结果，是当今国际贸易的主流形式，第三方作为“独立的检测机构（实验室）”能够客观地反映产品的质量内容，能够公平、公正地对待贸易双方。

对某一产品认证后，为明示产品质量，常使用“标志”。标志是产品达到该标志质量要求的直观表达。通常用于表达描述安全性或功能特性，如 CE 标志、Oeko-Tex100 标志、NF 标志、GS 标志等。

由此可见，一个不透明和歧视性的合格评定程序可以成为有效的贸易保护手段，从而形成种种技术壁垒和绿色贸易要求。

3.3 有害物质的定义

所谓有害物质，是指存在于纺织品或附件中并超过最大限量，或者在通常或规定的使用条件下会释放出并超过最大限量，在通常或规定的使用条件下会对人们产生某种影响，根据现有科学知识水平推断，会损害人类健康的物质。

3.4 甲醛限量的规定

不同国家政府对纺织品中甲醛分别规定了限量，或制定纺织品的环保标准和环保标签法。具体的限制如表 15 所示。

表 13 各国政府对纺织品中残留甲醛限量的规定

国家	纺织品类别	限量 (mg/kg)
日本（纺织检查协会）	成人中衣包括衬衣等	<300
	成人外衣	<1000
	2 岁以下儿童服装	<50
	其它服装	<300

	梭织男女便裤、梭织儿童、妇女裙	<1000
日本（通产省）	内衣和 2 岁以下儿童服装	<75
	上衣	<300
芬兰（工商业专署规定）	2 岁以下婴儿用品：包括内衣、尿布、襁褓、床单、纺织玩具等	≤30
	直接接触皮肤的纺织品：包括内衣、睡服、袜、裤、围巾、头巾、手帕、手套、床褥、被单、毛毯等	≤100
	不直接接触皮肤的纺织品：包括衬衣、外衣、毛衫等	≤300
MUT MST（德国纺织业签发标签）	内衣和 2 岁以下儿童服装	<75
	上衣	<300
Steilmann（德国服装生产者标签）	2 岁以下儿童服装	<50
	内衣	<300
	上衣	<500
ECO-TEX（澳大利亚研究机构标准）	内衣	<75
	2 岁以下儿童服装上衣	<300
Clean Fashion（全球最大批发商之一标签）	内衣和 2 岁以下儿童服装	≤75
	上衣	≤300
德国（环保纺织品要求）	婴儿及儿童服装	<20
	直接与皮肤接触的纺织品、服装	<75
	不直接与皮肤接触的纺织品、服装	<300
中国（《国家纺织产品基本安全技术规范》GB18401-2010）	婴幼儿纺织品：尿布、尿裤、内衣、围嘴儿、睡衣、手套、袜子、中衣、外衣、帽子、床上用品	≤20
	直接接触皮肤的纺织品：文胸、腹带、背心、短裤、棉衣裤、衬衣、（夏天）裙子、（夏天）裤子、袜子、床单	≤75
	非直接接触皮肤的纺织品：毛衣、外衣、裙子、裤子、窗帘、窗罩、墙布、填充物、衬布	≤300
ECO-label（欧盟生态纺织品标签 2017/1392/EU）	婴儿及 3 岁以下儿童	≤16
	直接与皮肤接触的纺织品	≤16
中国（生态纺织品技术要求 GB/T 18885-2009）	婴幼儿纺织品：2 岁及以下的婴幼儿使用的纺织品	≤20
	直接接触皮肤纺织品：衬衫、内衣、毛巾、床单等	≤75
	非直接接触皮肤纺织品：外衣等	≤300
	装饰料纺织品：桌布、墙布、窗帘、地毯等	≤300
法国（官方公报 97/0141/F）	36 个月以下婴幼儿纺织用品	20
	直接与皮肤接触的纺织品	200
	不直接与皮肤接触的纺织品	400

美国	所有纺织品和服装	<1000
美国（服装业）	所有纺织品和服装	<500
荷兰（法规草案 1997）	纺织品服装洗涤后	<120
斯洛伐克	3 岁以内婴儿纺织品（包括衣服及其它纺织用品）、人造纤维丝袜	≤30
Milieukeur（荷兰环境评论基金会标志）	与人体皮肤接触的纺织品和服装	≤75
White Swan	Swan-A, B	≤30
（北欧白天鹅标志）	Swan-C	100

3.5 Oeko-Tex 生态纺织品标准 200 有关甲醛的检测程序

3.5.1 甲醛的定性检测

按常规，先做定性测定，以决定是否有必要做进一步的定量检测。

定性试验在半定量试验条件下进行。这种半定量试验检测样品萃取物，在水溶液和含硫溶液中同时进行。

如果产品中含有乙二醛，为避免错误判断，应使用与甲醛有特定反应的试剂。

3.5.2 游离甲醛的定量测定

检测方法按照日本法令《家用织物含有害物质控制法令第 112 号》进行。根据该方法，游离甲醛在水溶液中萃取。萃取液用乙酰丙酮法显色，显色液用分光光度计进行整体测定。

3.5.3 释放甲醛的定量测定

检测在规定尺寸的样品室中进行，使用规定面积的样品。

在规定的空气交换速率下，使样品同不含甲醛的空气达到吸湿平衡。在连续通风的条件下取规定量的空气样品，所含的甲醛在检测溶液中被定量吸收。

照 5.2 定量测定所吸收的甲醛。

3.6 国外标准和我国标准的差异

在国外标准中，JIS L 1041-2011《树脂加工纺织品试验方法》是较具影响的标准，它和我国标准 GB/T 2912.1-2009《纺织品甲醛的测定第 1 部分：游离水解的甲醛（水萃取法）》基本等同，但在甲醛含量定量分析的试验步骤和方法上还有一定的差异。

3.6.1 JIS L 1041—2011 简介

JIS L 1041-2011 规定，游离水解的甲醛试验萃取方法包括液相萃取法和气相萃取法。液相萃取法包括：间苯三酚法和乙酰丙酮法。乙酰丙酮法是日本厚生省第 34 号令关于家庭用品含有害物质限定所指定的试验方法。甲醛的限定对婴儿用品和其他用品分别使用 A 法和 B 法。其中 A 法适用婴儿用品，日本厚生省第 34 号令规定 A 法中的吸光度小于 0.05；B 法适用其它用品。

3.6.2 存在的差异

(1) 在婴儿用品的游离甲醛检测方法上，日本标准规定直接取样 2.50 g；我国标准规定取样 1.00 g，如果甲醛含量过低，才增加到 2.50 g 检测。我国标准 GB 18401-2010《国家纺织产品基本安全技术规范》对婴儿用品的甲醛限定为 ≤ 20 mg/kg，是很低的检测值，如果取 1 g 样品的检测值 ≤ 20 mg/kg，就有必要将试样增加到 2.50 g 复测，所以直接取样 2.50 g 可以避免重复检验。

(2) 在婴儿用品甲醛限定值的表述上，我国标准规定 ≤ 20 mg/kg，日本标准规定 $A < 0.05$ ，直接用吸光度表示。JIS L 1041-2011 的解释文件中写到：在本方法用 A 测定范围达到 0.05 以上时，相当于 B 法中的甲醛含量达到 15 mg/kg-20 mg/kg 以上。

GB/T 2912.1—2009 在附录 B 中的方法精确性参考资料指出，试验的精确度取决于样品的甲醛含量，甲醛含量在 20 mg/kg 时的精确度为 15%，10 mg/kg 时的精确度只有 80%。可见在 20 mg/kg 以下的甲醛含量，分光光度方法是不能提供准确的定量数据的。此时直接用吸光度表述实测值比较直观。

(3) 在空白参比液的使用上，我国标准和日本标准都用了蒸馏水加乙酰丙酮做空白对照。我国标准还规定，在样品萃取液有变色和沾污情况下需要扣除吸光度 A（萃取液加蒸馏水做待测，蒸馏水做空白），日本标准中无论萃取液是否变色沾污都要再扣除萃取液加水的吸光度。

(4) JIS L 1041-2011 和 GB 2912.1—2009 中对开样部位都没有明确规定。均匀的样品，取样部位不会影响试验数据。对于衬衫、西服这类产品，可能只有二三个部位含有甲醛，所以以往在做衬衫检测时，都是在最可能含有游离甲醛的领子和袖口处取样。但即便是实测值超标，也是所检部位超标，不代表整件产品的甲醛含量超标。

(5) GB/T 2912.1—2009 中 8.1 规定“用单标移液管吸取 5 mL 过滤后的样品溶液和 5 mL 甲醛标准溶液放入不同的试管中，分别加 5 mL 乙酰丙酮溶液摇动”，但后面再也没有提到这 5 mL 甲醛标准溶液显色后的作用。如果这 5 mL 甲醛标准溶液是外标。那就类似于 JIS L 1041—2011 中 B 法的情况。

3.7 其它差异

3.7.1 操作程序参数

在甲醛含量测试的具体操作上，JIS L 1041—2011 是将样品置于 40℃ 的水中 1 小时释出甲醛；美国染化工作者协会标准 AATCC 112—2014 是将样品置于 49℃ 的水面上 20 小时；GB/T2912.1—2009 《纺织品 甲醛的测定 第 1 部分：游离水解的甲醛（水萃取法）》是将样品置于 40℃ 的水中 1 小时；GB/T2912.2—2009 《纺织品 甲醛的测定 第 2 部分：释放甲醛（蒸气吸收法）》是将样品置于 49℃ 的水面上 20 小时；其他标准如锡莱标准，对于释出甲醛样品置于 49℃ 的水面上 20 小时，而对于游离甲醛样品置于 25℃ 的水中 20 分钟。

3.7.2 显色试剂

对于甲醛的测定，AATCC 112—2014 使用乙酰丙酮比色测定；JIS L 1041—2011 使用乙酰丙酮和间苯三酚比色测定；GB/T2912—2009 主要使用乙酰丙酮比色测定，其中也介绍了铬变酸比色测定；Oeko-Tex Standard 100 和 GB/T 18885—2009 使用乙酰丙酮比色测定，锡莱标准使用铬变酸比色测定。

3.7.3 甲醛标准液

在甲醛标准溶液的标定方法上，JIS L 1041 采用碘量法；AATCC 112（密封瓶法）采用亚硫酸钠法；GB/T 2912 采用亚硫酸钠法；Oeko-Tex Standard 100 和 GB/T 18885—2009 采用亚硫酸钠法。

4. 出口棉及其混纺织物应注意的其他问题

4.1 专利问题

出口商品要申请专利首先需要选择申请专利的种类。世界上绝大多数国家均有发明、外观设计两种专利。而与我国专利相同的一些国家，如日本、德国、巴西、西班牙、意大利、波兰、韩国、葡萄牙、菲律宾、加入非洲知识产权组织的一些国家等，则有发明、实用新型和外观设计三种。一般来说，实行实用新型法律保护制度的国家，实用新型专利其创造性要求较低，法律规定的保护期限较短，但费用也较少。

在专利申请过程中，专利合作条约对专利的申请、受理以及审查标准作了统一的规定，在成员国范围内，申请人只要使用一种规定的语言在一个国家提交一份国际申请，就产生了分别向各国提交了专利申请的效力。

应指出的是，不同国家由于社会、经济、技术、文化等方面发展不同，专利权人如不愿在专利授权国实施其专利，专利授权国此时就要进行干预。特别是出口商品的过程中，不能将使用过期专利技术、国内未申请专利的技术等这些免费技术生产的产品出口到已取得专利权并还在专利保护期内的国家和地区。

4.2 文化问题

社会文化是指一个社会的民族特征、价值观念、生活方式、风俗习惯、伦理道德、教育水平、语言文字、社会结构等的总和。它主要由两部分组成：一是全体社会成员所共有的基本核心文化；二是随时间变化和外界因素影响而容易改变的社会次文化或亚文化。人类在某种社会中生活，必然会形成某种特定的文化。不同国家、不同地区的人民，不同的社会与文化，代表着不同的生活模式，对同一产品可能持有不同的态度，直接或间接地影响产品的设计、包装、信息的传递方法、产品被接受的程度等。因此，纺织企业在从事出口贸易时，应重视对出口目标市场社会文化的调查研究，并做出适宜的决策。特别要重视纺织品出口目标市场消费者的教育水平、价值观念以及对纺织品的审美要求等。

(1) 教育水平

教育水平是指消费者受教育的程度。一个国家、一个地区的教育水平与经济发展水平往往是一致的。不同的文化修养表现出不同的审美观，购买商品的选择

原则和方式也不同。一般来讲，教育水平高的地区，消费者对商品的鉴别力强，容易接受广告宣传和接受新产品，购买的理性程度高。教育水平高低影响着消费者心理、消费结构，影响着企业出口策略的选择。因此，纺织品出口企业在制订纺织品出口策略时，应考虑当地的教育水平。

（2）价值观念

价值观念是人们对社会生活中各种事物的态度、评价和看法。不同的文化背景下，人们的价值观念差别是很大的，而消费者对商品的需求和购买行为深受其价值观念的影响。不同的价值观念在很大程度上决定着人们的消费行为。因此，纺织品出口企业在进行出口贸易时，对于不同的价值观念，应采取不同的策略，把产品与目标市场的文化传统联系起来。如西方人比较注重个体和个人的创造精神，所以，纺织品出口到这样的消费市场，应注重纺织品的质量、档次、安全性、环保性等独有的功能特性。

（3）审美观

审美观通常指人们对事物的好坏、美丑、善恶的评价。不同的国家、民族、宗教、阶层和个人，往往因社会文化背景不同，其审美标准也不尽一致。不同的审美观对消费的影响是不同的，纺织品出口企业应针对不同的审美观所引起的不同消费需求，开展自己的纺织品出口贸易活动，特别要把握不同文化背景下纺织品消费者的审美观念及其变化趋势，从而制定良好的纺织品出口策略以满足不同消费者的需求。

不同的社会文化会形成不同人个体行为的差异，最终形成其消费行为的差异。了解社会文化对纺织品出口企业有重要的意义。

4.3 民族（宗教）习惯

实际上，民族（宗教）习惯也是属于社会文化的范畴。

民族（宗教）习惯是人们根据自己的生活内容、生活方式和自然环境，在一定的社会物质生产条件下长期形成，并世代相袭而成的一种风尚和由于重复、练习而巩固下来并变成需要的行动方式等的总称。它在饮食、服饰、居住、婚丧、信仰、节日、人际关系等方面，都表现出独特的心理特征、伦理道德、行为方式和生活习惯。不同的国家、不同的民族有不同的风俗习惯，它对消费者的消费嗜好、消费模式、消费行为等具有重要的影响。

不同的宗教信仰有不同的文化倾向和戒律，从而影响人们认识事物的方式、价值观念和行为规范，影响着人们的消费行为，带来特殊的市场需求。在一些信奉宗教的国家和地区，宗教信仰对市场消费有着很大的影响。据统计，全世界信奉基督教的教徒有 10 多亿人，信奉伊斯兰教的教徒有 8 亿人，印度教徒 6 亿人，佛教徒 28 亿人。教徒信教不一样，信仰和禁忌也不一样。这些信仰和禁忌限制了教徒的消费行为。

因此，纺织品出口企业应充分了解不同国家、不同地区、不同消费者的民族（宗教）习惯，了解这些国家、当地民族对对纺织品色彩、图案、包装等的喜爱与禁忌，提供适合其要求的纺织品，制定适合其特点的纺织品出口策略。

4.3.1 数字禁忌

许多西方人特别是天主教徒认为“13”这个数字是凶险的，他们对星期五也认为是不吉利的，其原因都源于基督教传说。甚至门牌号码、旅馆房号、楼层号、宴会桌号、车队汽车的编号等都不用“13”这个数字，宴会也不安排在“13”日举行，更忌讳“13”人同席共餐。如果“13”日和星期五碰巧在同一天时，这一天就被西方称为“黑色星期五”，有些人就会感到惶惶不可终日。另外，西方人因战争死亡的恐怖，还忌讳“3”，特别是在点烟的时候，当点到第三个人时，他们往往会面呈难色，有的人甚至会婉拒。在非洲、大多数国家认为奇数带有消极色彩；而在日本，奇数则被看做是吉祥福星的数字，对偶数却不感兴趣。在日本尽量避免“4”和“9”字，因为在日语中“4”与“死”同音，故日本的医院都没有 4 号病房和病床，谁也不愿意躺在“死”号病床上等死。而“9”的发音与“苦”相近，因此也忌讳之列。新加坡人忌讳 4、7、8、13、37 和 69，马来西亚人忌讳 0、4、13 等数字。

4.3.2 颜色禁忌

不同的国家、民族对于色彩也有不同的爱好和忌讳。美国人喜欢素雅洁净的颜色，如浅绿、浅蓝、粉红、黄色等。日本人忌绿色、黑白相间色、深灰色和紫色，视其为不吉祥。德国人视红色为凶兆。意大利人喜欢绿色和灰色，忌讳紫色。巴西人把棕黄色看为凶丧之色，紫色表示悲伤，黄色表示绝望，紫色配黄色被认为是患病的预兆，还认为黑咖啡色会招来不幸。智利人不喜欢黑色和紫色。马来西亚人认为黄色象征死亡，忌穿黄色服装。泰国人喜欢红色和黄色，忌讳褐色。

阿联酋人喜欢棕色和深蓝色，忌讳粉红、黄、紫色。埃及人忌讳黑色和蓝色。叙利亚和巴基斯坦忌用黄色。埃及、比利时人忌蓝色，但在荷兰、挪威、瑞士、叙利亚、伊拉克等国家，蓝色则是人们十分喜爱的颜色。土耳其人喜用素色，忌用花色，认为是凶兆。有些国家出于政治或历史的原因，对颜色的使用也有禁忌。如爱尔兰忌用红、白、蓝色组（英国国旗色）；委内瑞拉忌用红、绿、茶、黑、白色（表示五大党）；法国、比利时忌用墨绿色，因为这是纳粹军服色，这两个国家在第二次世界大战中，都被希特勒军队占领过，所以人们一见到墨绿色，普遍会流露出厌恶的情绪。新加坡华人很多，所以对红、绿、蓝色都比较喜好，但视黑色、紫色为不吉利。

4.3.3 植物（花卉）禁忌

鲜花美丽而又有魅力，它使人感受到蓬勃的生机和向上的朝气，但在不同的国度里对某些花的含义在理解上也有所区别。如郁金香在土耳其被看作是爱情的象征，但德国人却认为它是没有感情的花，而且，德国人忌用核桃，认为核桃是不祥之物。兰花是东南亚的象征，而在波兰认为是激情之花。白百合花对罗马人来说，是美与希望的象征，而在波斯人们认为它是纯真和贞洁的表示。荷花在印度、泰国、孟加拉、埃及等国家受欢迎，但在日本却被视为象征祭奠的不祥之物。菊花是日本王室的专用花卉，人们对它极为尊重，可是菊花在西班牙、意大利和拉美各国却被认为是“妖花”，只能用于墓地和灵前。在法国，黄色的花朵被视为不忠诚的表示。墨西哥人视黄花为死亡，红花为晦气而喜爱白花，认为可驱邪。欧洲人认为菊花是墓地之花。

在国际交际场合忌用菊花、杜鹃花、石竹花、黄色的花献给客人，已成为惯例。因此，需要特别注意，以免引起不良后果。

4.3.4 动物（图案）禁忌

大象在泰国和印度，被看作吉祥的动物，它代表智慧、力量和忠诚；但在英国，则忌用大象、山羊作商品图案，认为它是蠢笨和不正派的象征。美国人在图案上喜爱白猫（表示好运气）、白头鹰（即鹰，国鸟），禁忌蝙蝠（代表凶神、恶魔）作商品图案。新加坡人喜欢大象、蝙蝠图案。孔雀在英国却把它看作淫鸟、祸鸟，连孔雀开屏也被视为是自我炫耀吹嘘的表现。仙鹤在我国和日本被看作是长寿的象征，而在法国却作为蠢汉和淫妇的代称。日本人对饰有狐狸和獾图案的

物品很反感，认为它们是贪婪、狡诈的象征。北非一些国家普遍忌用狗作商标，但欧美等西方国家却视狗为神圣的动物、忠诚的伴侣，还常常把它们作为家庭成员向客人介绍。在伊斯兰教盛行的国家和地区，忌用猪作图案，也不用猪皮制品，对我国的熊猫，因其外形似猪，也在禁忌作图案之列。在伊斯兰教国家，禁用猪及类似猪的图案。

4.4 绿色消费

随着消费者越来越关注自身的生活质量、生命安全以及经济全球化的不断推进和贸易自由化的发展，绿色消费已成为一种世界性的消费潮流，绿色产品已成为一种主要的市场导向。生产对环境无害的生态纺织品已成为指导纺织品生产的主流趋势。在这样的背景下，环境贸易壁垒作为贸易保护主义的一种新形式应运而生，并具有愈演愈烈之势。因此，认真研究环境贸易壁垒的基本内容和特点，提出可操作性应对对策，积极推动纺织品贸易和环境的良性互动，成为当前纺织品出口企业一项亟待探讨和研究的课题。

4.4.1 环境贸易壁垒的基本特征

环境贸易壁垒又叫绿色壁垒，是近几年国际上出现的一种新的非关税贸易壁垒，它是国际贸易中某些国家借口保护有限资源、环境和人民健康，制定了一系列苛刻的、高于国际公认或绝大多数国家不能接受的环保标准，限制或禁止外国商品的进口，从而达到贸易保护目的而设置的贸易壁垒。目前，国际上经常使用的环境贸易壁垒主要有：

(1) 绿色关税

绿色关税又称环境进口附加税，是指以保护环境为理由，对某些进口产品除征收一般关税外，再追加环境税。

(2) 绿色技术标准

绿色技术标准是以保护环境的名义，通过立法手段制定苛刻的强制性环保技术标准，限制或禁止外国商品进口。

(3) 绿色检疫

绿色检疫是一些国家通过制定严格的卫生检疫标准，达到限制或禁止外国产品的进口。

(4) 强制性措施

强制性措施一般是以进口产品的生产制造环境、方法、过程等不符合本国环境要求为理由，强行禁止某些产品进口。

(5) 环境贸易制裁

环境贸易制裁指一国以另一国违反国际环境条约为理由采取的强制性进口措施。

(6) 环境许可证制度等形式。

4.4.2 绿色技术标准

发达国家利用自身先进的科学技术，通过立法手段制定出严格的强制性技术标准，提高环保要求，以阻碍他国纺织品进入本国市场，既保护了本国消费者的利益，同时也保证了本国同行的竞争优势。这些标准都是根据发达国家生产和技术水平制定的，对于发展中国家来说，是很难达到的。这种貌似公正，实则不平等的环保技术标准，势必导致发展中国家产品被排斥在发达国家市场之外。

1995年4月，由发达国家控制的国际标准化组织开始实施《国际环境监查标准制度》，要求产品达到ISO9000系列质量标准体系。欧盟最近也启动一项名为ISO14000的环境管理系统，要求进入欧盟国家的产品从生产前到制造、销售、使用以及最后和处理阶段都要达到规定的技术标准。

对于纺织品中的有害物质，目前普遍被采用的纺织品技术标准是欧洲的生态纺织品标准Oeko-Tex Standard 100，它主要规定了I婴儿类、II与皮肤直接接触类、III与皮肤无直接接触类、IV装饰品等四大类纺织制成品中毒害物质的最高限量，包括pH值、甲醛含量、可萃取重金属、农残、氯代苯酚、偶氮染料、过敏染料、抗菌整理、阻燃整理、染色牢度等一般称谓的纺织品安全指标。目前通行的纺织品生态标志仅欧洲就达10余个之多，如Eco-label、Oeko-Tex标准100、Milieukeur、White Swan、Toxproof Seal、Eco-Tex、Gut、Clean Fashion和Comitextil等。而推出这些标志的主体除了欧盟政府机构之外，更多的则来自于一些民间团体，如国际性的学术团体、消费者组织、环境保护机构、生产商、采购或零售商组织等。

4.4.3 我国纺织业面临技术壁垒的特点

目前，纺织行业技术壁垒的发展呈现出以下的特点：

(1) 有关纺织产品技术要求的法规严格、项目众多，使得技术壁垒成为纺

织；

(2) 利用高新技术，高灵敏的检测设备，进行精密分析，高标准、严要求，对纺织品的检验手段和要求逐步提高；

(3) 除了对进口纺织品制定一整套严格的技术标准外，发达国家还将技术壁垒延伸到产品外围。如在纺织品包装方面，欧美等发达国家的环保法规对纺织品包装材料的易处理性和回收性有较高的要求和标准，包装材料首先要求的是其安全性，其次是对人体和自然环境无害。

4.5 市场准入环境要求

我国加入 WTO 后，配额的取消虽然为棉及其混纺织物的出口带来了机遇，但欧美等发达国家出于地区性的利益和贸易保护主义，通过“反倾销政策”、“技术贸易壁垒”、“保障措施”、“原产地规则”等手段，会对我国棉及其混纺织物的出口提出各种更加苛刻的市场准入条件。特别是强制性技术标准是以进口国的技术水平为制定基础，发展中国家往往很难达到，因此会对我国棉及其混纺织物出口的低甲醛和无甲醛带来更大的压力。

棉及其混纺织物大都是以有色织物的形式出口，染色时所选用的染料对其能否顺利出口有着重要的影响，许多发达国家对进口产品要求提供有害物含量的检测报告，没有权威部门提供的检测证明，产品是不能进入这些国家的。而且这些产品到所出口国后，所到国家也要进行检验，达到要求才能进入，由于技术标准是由买方指定，从而对我国棉及其混纺织物出口带来严峻的挑战。目前我国大部分企业为了不失去订单，不得不采用“一刀切”的方法，对于出口的棉及其混纺织物全部选用买方指定的染料和助剂。

在棉及其混纺织物出口中，许多客户在审核企业技术质量的同时也审核企业的社会责任，在这一方面，最具影响的是继 ISO9000，ISO14000 之后出现的 SA8000 社会责任标准，它是规范企业社会道德行为的一个重要的具有国际性的新标准。SA8000 标准 (Social Accountability 8000) 是由 SAI (Social Accountability International 社会责任国际) 在 1997 年 10 月制定的全球第一个社会责任认证标准，关注的不是产品和环境，而是人，是企业内部劳工的权利，它规定了企业必须承担的对社会和利益相关者的责任。SA8000 标准的目标是通过有道德的采购活动改善全球工人的工作条件，确保供应商所提供的产品

符合社会责任标准的要求，最终达到公平而体面的工作条件。目前，该标准已开始作为第三方认证的准则，在全球的工商领域和企业机构逐渐推广、应用和实施。国内许多生产纺织、服装产品的企业都因达不到 SA8000 这一新标准而失去了数以百万美元计的订单，更有企业因国外采购的锐减而不得不关门倒闭。截止到 2004 年 5 月，约有 85% 的中国生产制造企业遭受由实施 SA8000 标准带来的直接或间接影响。

SA8000 以一致的标准规定了下列 9 个领域内企业的社会责任最低要求：有关核心劳工标准，其中包括童工、强迫性劳动、公司应尊重所有员工的结社自由和集体谈判权、歧视、惩戒性措施；工时与工资，其中包括工作时间、公司支付给员工的工资的最低标准、健康与安全、管理系统。

4.6 其它问题

对纺织品服装出口贸易而言，贸易保护条款将大大增加，特别是“两反一保”（反倾销、反补贴、特保措施）、通关环节壁垒、知识产权壁垒、技术性贸易壁垒、环境保护壁垒以及涉及人权问题的 SA8000（社会责任认证）等，将会成为我国纺织品出口的主要贸易障碍。

4.6.1 保障措施

保障措施被作为贸易保护的一种手段，近期被一些国家频繁使用。保障措施是指成员在进口激增并对其国内产业造成严重损害或严重损害威胁时，所采取的进口限制措施。该措施是贸易条件下维护本国国内产业利益的一种手段。

4.6.2 反倾销

倾销可以分为价格倾销和数量倾销。传统的倾销多以价格倾销为依据。然而伴随发展中国家经济的快速增长和持续发展以及在国际分工中所处的地位，使得发达国家在纺织等劳动密集型产业中的相对比较优势开始逐渐丧失。发展中国家尤其是中国的纺织品大量出口至发达国家市场，引起了发达国家中这些夕阳产业的恐慌而采取的一种贸易保护措施。近年来，发展中国家特别是东南亚国家，因纺织服装在全球范围内的产业转移，其与中国竞争日益激烈，为了限制中国出口产品的竞争力，反倾销被作为贸易保护的一种手段被频繁使用。

5. 达到目标市场技术要求的策略

随着国际纺织品贸易竞争的日趋激烈,为使我国棉及其混纺织物能在国际目标市场中处于有利地位,避免在出口过程中遇到技术阻力,尽可能减少出口过程因产品质量和标准技术方面的原因造成损失,特作以下建议:

5.1 重视审视当今纺织贸易环境,做出相应的产业结构调整

我国现在是世界上第一棉纺织生产出口大国,2017年世界纺织原料及纺织制品出口的6826.33亿美元中有2573.21亿美元来源于中国,占据世界纺织出口的37.7%。对于其中的服装面料来说,绝大部分必须经过以取得防皱效果为主要目的的树脂整理,而严重的甲醛问题,使得生产这些面料的纺织企业在纺织品出口中,越来越受到绿色贸易壁垒的压力。绿色贸易壁垒也称绿色壁垒,是指在国际贸易活动中一国以保护环境为由而制定的一系列环境贸易措施,使得外国产品无法进口或在出口时受到一定限制,从而达到保护本国产品的目的。绿色壁垒的产生有着其深刻的原因。

目前绿色壁垒主要以以下几种形式影响我国纺织品的出口:

(1) 强制性技术水平标准。发达国家依赖其科技和环境水平,通过立法手段,制定严格的强制性技术标准,将来自发展中国家的产品拒之门外;

(2) 环境措施。由于我国纺织企业出口的是劳动密集型产品,受环境因素影响较大,加之我国的纺织企业环境意识不强,使得我国越来越多的纺织出口产品受到发达国家环保法规的影响;

(3) 认证制度。除了ISO14000系列认证外,发达国家还有各种实验室认证以及行业的认证,控制质量技术指标的机构繁多,这对我国出口纺织品的压力越来越大;

(4) 绿色包装和标签制度。越来越多的发达国家要求,我国纺织品出口时,所有包装材料的标签,必须附有中国出入境检验检疫机构的证书,证明这些附带材料符合绿色环保的要求,这也对我国纺织品的出口带来很大的影响。

我国在经济迅猛发展的同时,劳动力成本也在逐步提升,劳动密集型产品的优势越来越小,而发达国家的纺织企业正在不断调整自身产业结构、改进技术条件,已成为我国强劲的竞争对手;同时在我国入世以后,由于区域一体化和自由贸易区的兴起,越来越多的国家开始利用最惠国待遇的例外原则,致使我国纺织

在欧洲以及北美的市场份额大幅下降。因此我国纺织企业要认识到劳动力成本增加、人民币升值、技术落后等现状，抓住机遇，对产业结构进行重新调整，更加注重技术创新、促使我国纺织业向技术密集型产业转化。

5.2 重视国外的法令、法规等对我国棉及其混纺织物出口的影响

随着绿色、生态等观念逐渐被消费者所广泛认同，对纺织品服装的生态要求将会迅速成为阻碍我国纺织品出口、扩大国际市场份额的主要障碍。随着经济的进一步发展，全球正经历着前所未有的生态灾难：臭氧层破坏、温室效应、酸雨现象、水体污染、水土流失、土地沙漠化、野生动物物种大量灭绝、生态平衡遭到破坏，已严重危及人类自身的生存和发展。人类开始对自身行为方式进行深刻的反省，关注环境，保护地球已经成为人类最重要的任务之一。贸易与环境也成为全球瞩目的焦点，而且越是经济发达的国家，对绿色产品的要求越多，从而也刺激了绿色贸易的盛行；同时，国际环保公约和世贸组织《技术性贸易壁垒协议》中的有关规定，成为国际贸易中的绿色法律，从客观上支持了绿色壁垒的形成。在绿色贸易中，由于发达国家的产品科技含量高和公众的环境意识普遍，他们对环境标准的要求非常严格，不但要求终端产品符合环境要求，而且规定从产品的研究、开发、生产、包装、运输、使用、循环再利用等整个过程均需符合环保要求，这无疑给发展中国家，特别是我国这样一个纺织大国的纺织品出口竞争力带来很大的障碍。

在纺织品出口贸易中，要充分认识到，绿色壁垒是在顺应国际消费潮流、满足人们对保护环境和可持续发展的愿望、为消费者提供安全无害的纺织品这样的前提下出现的，它更具广泛的影响。因此，对国外的法令、法规等对我国棉及其混纺织物出口的影响要引起我国纺织品出口企业的高度重视。

应尽快建立国外技术性壁垒的预警机制，加强对国外技术法规、标准信息收集、整理和研究工作，并根据这些信息，采取积极措施，做好防范工作，突破国外的贸易壁垒。

5.3 努力提高棉及其混纺织物的技术装备水平和技术创新能力

目前，我国加工棉及其混纺织物的设备属上世纪 80 年代的还有相当一部分，加工过程中电脑过程控制系统和电脑辅助设计系统拥有率就更低，技术装备和工艺水平落后，加上管理水平较低，导致劳动生产率与工业发达国家有较大的差距。

纺织产品质量、档次、品种与国际先进水平存在明显的差距。一些高水平、新技术产品的开发迟缓，技术创新能力较弱。在出口产品中，仍以中档产品为主，高附加值产品比重较低。服装出口以加工贸易方式为主，大都没有自己独立的品牌，纺织面料水平低、品种少，不能满足服装生产需要，导致出口服装大量使用进口面料。

从棉及其混纺织物的发展趋势看，工业发达国家和周边的亚洲国家在未来依然是我国棉及其混纺织物出口的强劲竞争对手。据有关资料显示，印度已推出了国家纺织产业新政策；巴基斯坦计划每年以 10 亿美元增加生产能力和更换新设备。面对如此严峻的国际挑战，大规模地使用先进的纺织技术，提高企业的创新能力，提升整个产业特别是附加值高的树脂整理加工环节的技术装备水平，应是棉及其混纺织物发展战略中的首要任务。

5.4 积极开发绿色、环保型无甲醛树脂整理剂

绿色、环保是棉及其混纺织物树脂整理剂发展的必然趋势，棉及其混纺树脂整理剂出口企业要提高企业产品质量、档次、附加值以及在国际市场的竞争力，就必须顺应纺织品发展的要求，不断开发绿色、环保型无甲醛树脂整理剂，同时实现整理剂的多功能化、系列化、配套化、规模化，使棉及其混纺织物在树脂整理加工过程和织物服用过程中，不会产生对环境和人体有害的物质，如甲醛。

5.5 加强对环境贸易问题的了解，不断提高环境意识

随着经济全球化的不断推进和贸易自由化的发展，关税已大幅度下降，传统的非关税壁垒措施也得到了控制，在这样的情况下，环境贸易壁垒作为贸易保护主义的一种新形式应运而生，它涉及“绿色关税”、“绿色技术标准”、“绿色检疫”等，环境贸易壁垒表现的内容和表现形式具有合理性和合法性，涉及范围广泛，保护方式隐蔽，而实施效果具有歧视性。环境贸易壁垒是我国棉及其混纺织物进入国际市场的巨大障碍，为此，我国棉及其混纺织物出口企业应加强环境与贸易问题的了解，密切关注欧美各国颁布的有关法令、法规，尽量了解出口国对产品标准及环境贸易的要求，在加工过程中，采用环境友好的加工技术、加工方法以及染化料，并加强与环境有关的绿色认证工作（如通过 ISO14000 国际标准认证），积极争取在产品出口前获得国际市场的通行证。

5.6 不断提高棉及其混纺织物的高技术、高附加值、高生态型

我国棉及其混纺织物生产行业，虽然生产技术有了很大的提高，但是整体科技水平仍然落后于发达国家。棉及其混纺织物出口产品技术含量低，高附加值、高档次的产品过少，许多企业仍停留在偏重款式设计的层面上，在质量、安全等方面则考虑不多。2003年，我国出口的纺织品服装总值位于机电产品之后，是我国的第二大出口产品，但其中高档产品的比重不足20%。我国纺织服装产品出口依然未能摆脱以量取胜的现状。

随着全球质量水平和环保要求的不断提高，纺织服装出口产品的技术性门槛随之提高，我国纺织服装产品的出口面临着冲击。要发展我国纺织品的出口贸易，尽快适应出口对象国在贸易中的技术标准要求，多出附加值高的产品，如果出口数量减少30%以上，出口金额预计可以提高50%以上。要实现纺织行业的可持续发展，就要突破技术壁垒，将出口贸易的发展模式从传统的粗放型或集约型转变为知识生态型，提高资源和知识利用效率，使出口产品向高技术、高附加值和高生态型的方向发展。

为此，企业必须不断地优化加工工艺、降低成本、提升产品质量，注重具有自主知识产权的新工艺、新技术、新产品的研究与开发。通过开发多功能型、智能型棉及其混纺织物新产品，提高企业在国际市场的竞争力。

5.7 不断提高棉及其混纺织物出口产品的品牌意识

品牌是一个以消费者为中心的概念。品牌作为产品的标志，它与消费者的关系最能体现产品的价值，强势品牌之所以具有较高价值，不仅是因为它具有较高的知名度，更重要的是与消费者建立了某种超越理性的关系。消费者会主动购买，对品牌忠诚，而且愿意为此支付较高的价格。研究资料证明，品牌商的毛利率比生产商的毛利率高8%以上，企业有品牌就有市场，品牌可以提高企业产品的附加价值。

目前，我国纺织服装出口鲜有国际知名品牌，自由品牌出口很少，出口企业赚取的只是制造加工环节的微薄利润。因此，我国棉及其混纺织物出口企业要在今后的国际市场上具有较强的竞争力，必须引入专门化的品牌资产管理理念和做法，建立以顾客为基础的品牌资产管理体系，通过开发自有品牌，不断提高品牌形象和提高企业的品牌意识。品牌的基础是质量，没有技术创新，没有自主知

识产权，品牌就无立足之地。因此，企业应树立科学的品牌意识，实现品牌的可持续发展。

5.8 不断提高棉及其混纺织物出口时的外观包装

运输包装上的标志主要有运输标志（Shipping Mark）、指示性标志（Indicative Mark）和警告性标志（Warning Mark）三种。

运输标志指在货物的运输包装明显处书写、印刷简单的几何图形、英文字母、数字及简单的文字，以资人们识别或提醒人们操作时注意的标志。其主要作用是使货物在运输过程中的每个环节便于识别，以免发生错装、错运、错转、错交和无法交付等情况；当由于某种原因发生票货分离时，也便于港航工作人员能很快地确认货物所有人。传统的运输标志中包括几何图形、收货人代号、参考号码、原产地、目的地、体积、重量、件号等。后来，联合国欧洲经济委员会制定的简化的运输标志中只包括四项内容：收货人或买方名称的英文缩写或简称、参考号码（如订单号、运单号、合同号、发票号等）、目的地名称和件号（包装货物每件顺序号和总件数）。

指示性标志又称注意标志或安全标志。它是根据商品的特性，为了保护好商品，提醒有关人员在运输和保管过程中加以注意的事项。指示性标志一般都是以简单醒目的图形和文字在包装上标出，如“此端向上”、“心轻放”、“保持干燥”等。

警告性标志又称危险品标志。它是针对易燃、易爆、有毒或具有放射性的货物，在外包装上以醒目的图形和文字警示有关人员加以注意，防止造成环境污染或人身伤害。我国国家技术监督局制定有《危险货物包装标志》，联合国政府间海事协商组织也制定了一套《国际海运危险品标志》。在运输危险品时一定要按照有关规定刷制警告性标志。在运输包装上刷制上述标志时，要注意颜色必须牢固、醒目，并防止脱落、褪色。另外，标志必须刷在包装上的明显部位，使人一目了然。

对出口企业而言，除以上注意事项外，在商标设计、语言翻译等方面，还要考虑到进口国的文化背景、宗教习惯、风土人情、审美习惯以及有关禁忌等，以防造成不必要的误解。特别应该指出的是，在棉及其混纺织物出口的过程中，绿色包装制度正成为发达国家制造“绿色壁垒”依据。绿色包装制度是指规范商品

包装及包装材料要符合节约能源、用后易于回收再利用、易于自然分解、不污染环境、保护环境资源和消费者健康要求的法律、规章。目前，绿色包装制度在各国广泛流行，许多发达国家都制定了绿色包装的法律、法规，加强对包装废弃物的回收利用。德国 1992 年 6 月公布《德国包装废弃物处理的法令》；日本于 1991 年、1992 年发布并强制推行《回收条例》、《废弃物清除条例修正案》；奥地利 1993 年 10 月开始实行新包装法规；美国也规定了废弃物处理的各项程序。此外，一些国家为推行绿色包装，还利用税收优惠或处罚等经济手段鼓励回收使用再生包装材料。

5.9 提高企业可持续发展的能力

企业应更好地实施以质取胜和市场多元化战略，借助我国纺织工业出口优势，进一步优化出口纺织品结构，努力扩大出口规模，进一步提高创汇水平。巩固传统市场，发展新兴市场，开拓潜在市场。继续发挥我国劳动力资源丰富、成本较低的优势，发展来料、进料加工贸易。适应经济全球化、贸易自由化趋势，积极研究应对区域贸易壁垒和绿色贸易壁垒的对策，不断开拓国际市场。同时，有条件和具有优势的企业应走出国门，积极在国外办厂

企业应不断调整产业结构，提高技术装配水平，在棉及其混纺织物加工过程中，采用新原料、新工艺，降低物耗、能耗，节约用水，改善环境，并在染色、树脂整理等加工工序中，采用先进节能及环保的工艺技术，把过去的末端治理变为生产全过程的环保控制，实现可持续发展。

5.10 认真落实出口多元化战略

如今我国纺织品出口主要针对欧盟以及北美自由贸易区，占到 60%，过度集中的出口使得我国纺织品具有较强的依赖性，且如今欧盟和北美自由贸易区的区域化贸易壁垒为我国出口带来了严重的阻碍。因此我国可进一步实施出口多元化战略，考虑劳动力成本较低的越南、印尼等，或是纺织原料较为丰富的东盟，以此减弱我国纺织品出口依赖性，提高我国纺织品服装的国际竞争力。

6. 棉及其混纺织物后整理技术分析

近年来,随着人们消费观念和纺织品发展趋势的变化,以天然纤维为主的纺织品越来越受到人们的青睐,特别是以棉及其混纺织物为主的纺织面料因其穿着自然、舒适,正成为人们选择服装的主要对象之一。但以棉为主的纺织面料易起皱,洗后需熨烫,因此在加工中需要进行一定的树脂整理(又称 DP 整理、不皱整理、形态稳定整理、形状记忆整理等)。这种整理通常采用的整理剂主要是 2D 树脂或其衍生物,所采用的生产技术主要是传统的轧烘焙工艺。树脂整理技术虽然能给织物提供较高的折皱弹性,目前也已成为以棉为主的纺织面料的重要后整理工艺,但采用 2D 树脂或其衍生物的这种整理技术,织物整理加工和穿着过程中会产生大量的甲醛,所存在着比较突出的生态问题,已不适应生态纺织品发展的要求,使得棉及其混纺织物在出口和应用过程中受到了一定的限制。

6.1 棉及其混纺织物树脂整理的目的及意义

天然纤维织物特别是棉纤维织物,具有手感自然、吸湿透气、抗静电、穿着舒适以及经济实惠等优点。但纯棉织物也存在着弹性差、易起皱和洗后需熨烫等缺点。为了提高织物的抗皱性,在有棉存在的织物染整加工,一般都要进行抗皱整理。近年来,随着纺织工业的不断发展,人们生活水平的提高和生活节奏的加快,人们开始注意环保和崇尚自然,以棉纤维为主的织物又开始流行。人们对服装不仅要求穿着舒适,对保持平整外观,料理简便也提出了更高的要求,此时以棉为主的织物所存在的缺陷就更凸现出来,因此,对以棉为主的织物的抗皱和耐久压烫整理,再次成为人们关注和研究的热点。

早在 1926 年,人们就曾采用脲醛或酚醛树脂预聚体处理棉织物以获得抗皱效果。1946 年,合成纤维尼龙从军用品转为民用品,合成纤维可制成既牢固又不起皱的新型纺织品轰动并逐渐占领市场,从而促进棉及其混纺织物抗皱整理的发展。最早的抗皱整理纺织品被称为“随便穿”(easy care),表示穿着时不易起皱、易整理。但该产品在洗涤、绞干或在洗衣机中经离心脱水后存在明显的皱痕,尚达不到免烫的目的。于是又发展了“洗可穿”(wash and wear)整理技术,洗可穿产品虽然在穿着和洗涤后具有良好的抗皱性能,但压烫的裤线、裙褶不经久耐洗,实际上只达到了抗皱的目的。后来又发展了免烫(No-Iron Finish)或耐久压烫整理技术(Durable Press Finish Technique, Permanent Press,

简称DP整理或PP整理)。在美国,抗皱整理也称为“不皱整理”(Wrinkle-Free),日本也称为“保形整理”(Form Stability, Shape Memory)或“形态稳定整理”。

抗皱整理有时又称为防皱整理,由于在加工过程中大多数采用高分子材料特别是合成树脂作为抗皱整理剂,故又称其为树脂整理。严格地讲,抗皱整理的目的和作用使纺织品具有不易产生新皱或产生的折皱易回复原状,并且在使用过程中能保持平挺的外观。其方法除了树脂整理以外,还可以采用其它化学品进行交联等。而树脂整理则是利用高分子材料进行整理,其目的和作用除了防皱以外,还可以防缩、防水、拒水、吸水、柔软、抗菌、抗静电、阻燃、保暖、易洗涤以及改变手感等。

可以看出,抗皱整理的实质是提高纺织品形态的稳定性,在提高抗皱性的同时往往也会产生防缩作用和免烫作用。这也使得人们常常将抗缩防皱(性)、耐久压烫(性)或免烫(性)整理混用。实际上,抗皱整理与防缩、免烫以及耐久压烫整理在目的、方法和测定指标上均有所不同。为了统一术语的含义,在我国纺织品标准中规定,免烫纺织品(No Iron Textiles)包括防缩抗皱(Shrink-Proof and Wrinkle-Resistant)和耐久压烫纺织品(Durable Press Textiles)两类产品。此外,由于人们对纺织品形态稳定性的要求一般包括防皱和抗皱性能,因此在我国纺织标准中将防缩抗皱性作为一个术语使用。

免烫纺织品是指纺织品经洗涤干燥后需满足尺寸稳定性、外观平整度,褶裥保持性和接缝外观等四个方面的要求。对洗涤干燥后要求保持褶裥的产品(如裙子、裤子等),免烫的含义就是耐久压烫,而对于没有褶裥、折痕或洗涤干燥后不要求保持褶裥的产品(如衬衣、休闲装等),免烫的含义仅是防缩抗皱,只包括洗涤干燥后的尺寸稳定性,外观平整度和接缝外观三方面的要求。因此,织物只有防缩抗皱产品,而没有耐久压烫产品;服装和制品既有防缩抗皱产品,又有耐久压烫产品。

防缩抗皱性是指纺织品在服用过程中,经多次洗涤仍可保持满意的尺寸稳定性、平整度和接缝外观。防缩抗皱纺织品是指经5次循环洗涤干燥后,仍具有防缩抗皱性能的纺织品。

耐久压烫性是指服装和纺织成品在使用过程中,经多次洗涤后不需熨烫或只需轻微熨烫,即可恢复到适于穿着或使用状态的性能。耐久压烫性除了对尺寸稳

定性、平整度和接缝外观的要求以外，还要求褶裥外观的保持性。耐久压烫纺织品是指经 5 次循环洗涤干燥后，仍具有防缩抗皱性能且保持褶裥外观的纺织品。

6.2 树脂整理面临的生态问题及对策

近年来，随着棉及其混纺织物树脂整理的日益普及，树脂整理剂的需求越来越大，而绝大多数树脂整理剂都是含有甲醛的 N-羟甲基化合物。这类整理剂在湿和热的作用下，会分解释放出甲醛，所以用这类树脂整理的织物在仓库贮存、商店陈列、甚至做成衣服放在箱子里时，均会不同程度的释放甲醛。尤其是自 1964 年 PP 整理发展以来，此问题更为严重，因为此类纺织品含有更多的整理剂。同时，PP 整理的半制品在成衣制作中，特别是压熨时也会释放出大量的甲醛，使工作场所的空气受到严重污染。树脂整理中所释放出的甲醛是醛类中具有特殊致毒作用的一个品种，它能够剧烈刺激眼睛、皮肤和粘膜，造成结膜炎、鼻炎、支气管炎、皮肤过敏等疾病，若对人作用时间过长，还会引起严重的疾病，如嗜睡、食欲丧失、胸胃炎、手指和脚趾发痛等。在蛋白质生物细胞中，已发现与甲醛反应的 N-羟化合物的代谢物呈突变性，这已引起各国的广泛注意。随着人们环境意识的增强和生态纺织品的日益盛行，许多国家尤其是发达国家对树脂整理织物的甲醛含量制定了许多严格的法规和标准，而且特别注重服装上的甲醛与人体皮肤接触时所造成的危害。当人们穿着含甲醛树脂整理的服装特别是内衣时，人体皮肤直接与含甲醛的服装接触，37℃ 体温的汗液不仅会萃取甲醛并使未完全交联的树脂经水解而释放甲醛。人体皮肤尤其是腋下等易出汗和多摩擦的部位如长期与甲醛接触，会使一部分有过敏史的人患皮炎。

树脂整理织物上释放甲醛所引起的另一个问题，即甲醛的移染问题，也就是说，当含甲醛的织物与原来不含甲醛的织物放在相邻的空间或相互接触时，甲醛就会通过空气和接触而移染到不含甲醛的织物上，使原来不含甲醛的织物也含有甲醛。这一甲醛移染现象可发生在印染厂加工时、成品贮存在仓库时以及成衣缝制、运输、商品陈列甚至使用的过程中。发生甲醛移染现象时，空气的湿度对甲醛的移染也有较大影响，空气湿度愈高，移染现象愈显著，此外，空气的流通程度也对甲醛的移染有影响，织物所处的环境通风愈差，移染现象就愈明显。树脂整理织物发生移染现象的结果，不仅使不含甲醛的织物含有甲醛，而且往往使这些不含甲醛的织物所含甲醛严重超标。如把一块棉织物放在含 2 mg/kg 甲醛的密

闭瓶中,100 小时后,织物上可含 120 mg/kg 甲醛。又如把棉织物放在含有 2 mg/kg 甲醛的车间里,100 小时后,织物上可含 20 mg/kg 甲醛,这一数值已超过婴儿用品的甲醛含量标准。目前,还没有解决甲醛移染问题的有效措施,其消极的措施是商品用聚乙烯薄膜密封包装、商品中夹入可吸收甲醛的特种纸张以及加强生产商品分档管理等等。

为了有效地控制树脂整理织物上的甲醛,低甲醛和无甲醛树脂整理是目前比较盛行的一种整理工艺。国内外许多化工企业和印染企业也研制了一些低甲醛和无甲醛的树脂整理剂品种。有的企业还采用一些新的交联剂,但均存在着效果差、成本高、工艺复杂等缺点。由于织物整理的日益多样化,如防火、防水、防污、防静电、抗起球、柔软、硬挺整理等,即使有效果良好的非甲醛整理剂,若没有效果优良的无甲醛柔软剂,控制手感的树脂、荧光增白剂和其它整理剂等,也不能制成符合标准的低甲醛和无甲醛的纺织品。又因甲醛可移染问题至今还没有可靠的解决办法,所以,即使在印染厂加工成无甲醛的纺织品,若在运输、仓库贮存,成衣缝制、商品陈列、使用时不加以严格管理,也会沾染上甲醛。因此,这不是一个单纯的技术问题,它不仅仅关系到树脂制造厂、印染厂,而且涉及到商业、成衣运输、消费者习惯等方面,是一个复杂的社会问题。

在以往的树脂整理加工中,许多化工厂、印染厂以及研究机构对低甲醛和无甲醛整理做了大量的工作,提出了一些降低游离甲醛的方法以及提供了一些低甲醛的整理剂品种,所有这些努力的目的主要是为了符合织物上游离甲醛含量的有关标准,如选用水解稳定性好(但往往反应性低)、游离甲醛少的树脂、在工作液或皂液中添加甲醛吸收剂、选用强催化剂或提高焙烘温度使整理剂与纤维素充分交联、用增强皂洗和汽蒸后处理等方法驱除织物上游离甲醛、甚至合成不含甲醛的整理剂等,从目前的实际应用效果来看,这些减少游离甲醛的方法都有一定的局限性和缺点。并没有从根本上解决织物树脂整理因游离甲醛问题而导致的诸多问题。因此,可以肯定的是,在今后相当长的一段时间里,2D 树脂或其衍生物因其良好的整理效果,仍将是棉及其混纺织物防皱整理的主要树脂整理剂,而树脂整理研究的重点,主要是反应机理的研究,先进催化体系的研究,新型助剂的开发应用以及生产过程的控制等。在不改变现有加工设备和相应生产工艺的前提下,采用先进高效的催化体系可使树脂与纤维素纤维充分交联,同时使织物

上的残余甲醛也能够与纤维大分子交联,这样既可以使交联效果加强,又可使织物上的残余甲醛含量明显降低。开发新型的整理剂,对 2D 树脂改性(2D 树脂或其衍生物是目前防皱整理加工中最为优良的品种),可以使树脂自身所含游离甲醛的含量降低,在交联过程中,所释放的甲醛也明显降低。同时,调整具体的工艺路线和工艺参数也是保证产品质量和降低织物上残余甲醛的一个重要手段。

6.3 棉及其混纺织物树脂整理技术的现状

6.3.1 织物折皱形成的原因

棉纤维是由 β -D 葡萄糖剩基通过 1,4 甬键联接起来的纤维素大分子组成的。在纤维素分子中每个葡萄糖环上都保留有 3 个可以形成氢键的自由羟基。当纤维受到外力时,在规整度高的结晶区,分子链排列整齐,形成的氢键较多,而且能共同承受外力的作用。所以,在不超过弹性极限外力作用下,一般只发生较小的可逆形变,即普弹形变。在规整度较低的无定形区,羟基大多处于游离状态,形成的氢键较少,在洗涤或穿着过程中经受外力作用时,纤维素分子沿着外力的方向发生一定的形变,基本结构单元相对滑移,羟基在新的位置又会产生新的氢键重新排列。当外力去除后,系统发生蠕变回复。若新形成的氢键产生的阻力大于回复力,使系统形变不能恢复,便出现了永久形变。由于氢键排列的多样性而产生多种形态变化,这种不均一而且不可逆形变的宏观表现就是织物的折皱。

另外,棉纤维在水中溶胀时横截面的面积增大 40% 以上,而长度变化不大,由于经纬纱交织而表现为不均匀收缩和干燥时不均匀恢复,也是褶皱形成的原因之一。

6.3.2 树脂整理剂抗皱机理

织物的抗皱整理主要有共价交联和树脂固定两种机理。

共价交联是采用含有两个或两个以上官能团的多官能团化合物作为交联剂,与纤维中相邻分子链上的羟基发生反应形成共价交联,交联反应往往需要催化剂的参与。树脂固定过程则是将高分子材料包覆在纤维素分子周围或沉积在纤维分子之间,从而限制分子链的变形或分子链间的相对滑移。这样,当体系受到外力作用时,由于共价交联或树脂固定,不仅可减少纤维素大分子的形变,更主要的是稳定了原有的氢键结构,降低了形成新氢键的可能性,提高了形变的恢复能力,

从而达到抗皱的目的。

由抗皱整理的机理可以看出,如果在抗皱整理操作时纺织品已形成某种形状,则在抗皱整理后亦倾向于保持该形状,如裤线、裙褶。因此,耐久压烫整理的方法和机理与抗皱整理相仿。

如果纤维素在溶胀状态下被固定,干燥后交联的纤维则处于松弛状态,所以仍可出现折皱,但遇水后纤维溶胀只能达到原固定状态而使折皱消失。这种性能即为“湿抗皱性”。

通常纤维素与抗皱整理剂在高温焙烘下发生交联。干燥的纤维交联紧密,因此不仅干燥的纺织品具有抗皱性(也称为干抗皱性),而且遇水后纤维溶胀且被交联控制,也不会产生折皱,即同时具有湿抗皱性。

值得注意的是,纤维素的交联不仅会使手感变差,还会导致抗张力强度降低。这是由于交联限制了纤维素分子的移动和内旋转,在外力作用下易导致应力集中而产生断裂。当然,抗皱整理工艺,特别是酸性催化体系也会造成纺织品强度下降。

另外,降低纤维分子间的作用力,增加纤维的平滑柔软性也可起到抗皱作用。有机硅和液氨处理抗皱的机理主要是基于这种作用。

6.3.3 传统树脂整理剂的缺陷及研究进展

在棉及其混纺织物的抗皱树脂整理中最早使用的是脲醛或酚醛预缩体的整理工艺,由于预缩体和整理液的稳定性差,整理后的织物具有泛黄、手感差及强力下降的缺点,所以未能得到广泛认可和应用。1931年,这一技术经过改进用于粘胶纤维织物防缩抗皱整理。1935年研究发现,三聚氰胺-甲醛树脂用作整理剂可以提高织物的抗皱性能,并具有耐洗性。这为醛胺缩合树脂抗皱整理剂的发展奠定了基础。上世纪五十年代,为了解决纤维素织物特别是人造棉的易皱问题,抗皱整理引起了普遍重视。上世纪70年代之后,随着人们生活节奏的加快,对织物抗皱整理的需求增大,2D树脂整理技术趋于成熟,抗皱整理技术得到飞速的发展。

长期以来,棉织物抗皱整理使用的是醛(酰)胺缩合树脂,特别是热固性N-羟甲基树脂与N-羟甲基酰胺类化合物,如二羟甲基二羟基乙烯脲(DMDHEU,简称2D树脂)、三羟甲基三聚氰胺(TMM)以及四聚甲醛树脂等。其中,以2D

树脂的应用最多。2D 树脂是乙二醛与尿素反应物的羟甲基化产物，在加热和酸性催化剂作用下，其每个分子中有四个羟基与纤维素纤维反应生成网状交联，所以对棉、粘胶及其混纺织物具有很好的耐久抗皱效果。2D 树脂可使折皱恢复角度提高到 300° 以上，耐久压烫等级（DP 等级）达到 4.5—5.0，是目前公认的抗皱效果最好的树脂整理剂。

但是，织物经树脂整理后会产生强度降低和泛黄，会造成手感变硬现象，是 2D 树脂整理工艺的缺点。特别是近年来，随着人们对健康的重视，在整理、服装制作、仓库储存及服用过程中，2D 树脂及其整理的织物释放甲醛，造成甲醛含量超标，使 2D 树脂在生态指标方面也不能令人满意。因此，自上世纪 80 年代以来，国内外又广泛开展了对低甲醛、无甲醛树脂整理的研究开发。特别是日本纤维制品甲醛含量法规的实施，客观上推动了低甲醛化和无甲醛化的研究工作。可以说，棉织物的耐久压烫整理，当时除因强力和耐磨损伤过大而让位于涤棉混纺织物是主要原因外，织物释放甲醛量太高，也是一个重要原因。

为此，上世纪 80 年代以来，棉及其混纺织物树脂整理剂的研究开发逐渐形成四个主要方向：

（1）以 DMDHEU 为基础，使其在加工过程中散发的甲醛和整理织物上释放甲醛尽可能降低，开发形成了低甲醛整理剂和超低甲醛整理剂；

（2）完成 1, 3-二甲基 4, 5-二羟基乙烯脲（DMeDHEU）的工业化生产；

（3）开发多羧酸交联剂，如 1, 2, 3, 4-丁烷四羧酸（BTCA），1, 2, 3-丙烷三羧酸（PTCA）以及柠檬酸（CA）等，彻底去除甲醛隐患源头，开发纤维素酯交联的新领域；

（4）在化学整理中，引入高分子弹性体，如有机硅单性体，聚氨酯弹性体等新型整理剂或添加剂，成为树脂整理无甲醛不可缺少的部分。

从后续的介绍可以看出，这些新的生产方法和新的生产技术，虽然可以有效地降低织物上游离甲醛的含量，但是由于它们自身所存在的缺陷，目前还无法在工业实际中得到广泛应用。以 2D 树脂及其衍生物为主的树脂整理剂，通过有效的控制工艺过程和工参数，控制和限定游离甲醛的含量，仍然是当今大部分企业采用的生产方法。

6.3.4 低甲醛和超低甲醛树脂整理剂及其应用

在染整行业，要以含有甲醛的整理剂（或交联剂）生产出符合甲醛含量要求的纺织品，就须不断开发低甲醛或超低甲醛整理剂以及研究化学整理工艺技术。目前，已工业化应用的降低释放甲醛的有效途径主要有以下几种：

- (1) 选用合适的 N-羟甲基化合物（交联剂）；
- (2) N-羟甲基化合物的醚化（或改性）；
- (3) 筛选催化剂种类及其对整理剂的比率；
- (4) 降低整理剂的施加量；
- (5) 以无甲醛整理剂部分取代 N-羟甲基化合物；
- (6) 添加甲醛吸收剂（辅助剂）；
- (7) 加强后处理（如皂洗、水洗等）；
- (8) 控制半制品的 pH 值及含碱量。

其中，在整理剂开发方面，工业应用的低甲醛或超低甲醛整理剂大多数都是 DMDHEU 的改性衍生物。其原理是用甲醇、乙醇、乙二醇、聚乙二醇对 N-羟甲基整理剂中的羟基进行醚化。有代表性的改性技术路线可分成三种：一是甲醇部分醚化，向高度甲醚化和完全甲醚化方向发展；二是由甲醇醚化改为多元醇的充分醚化；三是将 DMDHEU 制备成缓冲型或预缩合（或预催化）型稳定的商品。其中大多数为前两种方法制得的低甲醛整理剂，甲醛释放量最低可减少到 100mg/kg 以下。这种低甲醛或超低甲醛整理剂是以烷基取代 N-羟甲基中的氢原子，所形成的醚键不仅稳定，降低了原有体系的极性和电荷，而且形成的烷氧基供电子性比羟基大，从而使 N-C 键耐酸、碱水解的稳定性提高。经过醚化改性的树脂可以降低甲醛的释放量，提高整理织物的耐久性，也可以减轻吸氯、氯损和泛黄等缺点，但和 2D 树脂相比，抗皱和耐久压烫等级降低。

市场上有代表性的低甲醛或超低甲醛树脂整理剂主要有 BASF 公司的 Fixapret（服丝平）系列树脂 AP、CM、F-ECO、FR-CL、FR-Clnew、FR-DIP、TX2495 等，均可使织物上甲醛含量降至 < 75—200mg/kg；美国 Sun Chem 公司的 Permafresh LF-2；日本住友公司的 Sumitex Resin 系列产品 EX-309、NS-19、NS-11；Ciba 公司的 kinttex FPM、FEL、FRCT；Hoechst 公司的 Arkofix 系列等。国内也有类似的产品，如上海新力纺织化学品有限公司的尼普威 SDP-I、SPP-II。

其它的企业和研究机构也有类似的产品。

然而，由于整理剂本身不可避免地含有甲醛，要使整理后织物上实际甲醛的含量达到最低，整理工艺参数的优化选择就显得尤为重要。其中，尤其是催化剂种类、整理剂之间的比率以及焙烘条件（温度、时间）应给予特别注意。对于不同的树脂，除选用适合的催化剂以外，催化剂的用量应与树脂保持相应比例才能保证充分的交联反应，从而使得残留甲醛含量尽可能降低。由于树脂的交联反应是以酸性物质作为催化剂，如果布面的 pH 值过高，则会中和部分作为催化剂的酸，导致交联反应不完全，不仅降低织物整理后的免烫效果，而且将无法使得织物上的残留甲醛含量处于较低的水平。从理论上讲，温度每升高或降低 10℃，反应时间相应缩短一半或增加一倍，如果反应条件过头，则织物损伤大，且易色变泛黄；如果反应条件不足，则织物的免烫效果较差，且甲醛含量过高。同时，合适的反应时间与温度也可以确保焙烘或定形设备的合理运行速度。另外，在特定情况下，为了平衡工艺条件或由于其它的原因，甲醛的含量无法控制在适当的范围内，此时，如织物风格许可，可以考虑将整理后的织物进行水洗，或加入适当的甲醛吸收剂（如尿素、碳酰肼等），都有助于去除残留的甲醛。总之，在整理工艺中，控制好焙烘温度，采取合适的催化剂、添加助剂，增加整理后的皂洗和水洗，对整理后织物进行蒸汽处理、控制半制品的含碱量，以及在洗液中加入甲醛吸收剂等，对残留甲醛含量的降低都有一定的作用。最有效的方法是运用实验设计，通过统计分析，应用计算机运算，求得各指标与工艺参数水平的回归方程式以及各种期望值的各工艺参数优化组合的分布图。

棉纺织品的树脂整理，仍是目前较为理想的提高棉织物附加值的手段。只要选择合适的树脂胶交联剂、适当的催化剂体系和反应条件，并注意控制染色布的碱性和强力，即可在获得满意的树脂整理效果的同时，将残留甲醛含量控制在各种标准的限定范围内。以下仅通过巴斯夫（BASF）公司的服丝平（Fixapre）系列树脂，介绍低甲醛或超低甲醛树脂的整理工艺。巴斯夫公司的服丝平系列树脂，如按照正常用量和适当条件，应用于纺织品的后整理，不经水洗，织物上残留的甲醛含量如表 14 所示。

表 14 服丝平树脂应用领域及处理效果

服丝平 (Fixapret)	织物上的甲醛含量 (mg/kg)	应用领域
----------------	------------------	------

NF	0	婴幼儿类纺织品
AP	<75	AP 整理
TX2495	<75	超低甲醛、耐氯整理
F-ECO	<75	超低甲醛整理
F-CL	<200	外衣及装饰布整理
FR-DIP	<150	成衣免烫整理

其中，服丝平 NF 是超低甲醛树脂。配套使用催化剂 Condensol N 可获得良好的免烫效果，服丝平 AP 是超低甲醛树脂。用于巴斯夫公司专利的 AP 整理，可获得优于一般树脂整理的免烫效果，平整度可达到 Moisture Curing（湿交联）工艺的水准，但操作更方便，安全性更高。服丝平 TX2495 是超低甲醛树脂，整理的织物耐洗涤、耐氯漂，对白织物和衬布尤其适用。服丝平 F-ECO 也是超低甲醛树脂，因在整理后织物上的残留甲醛含量低，而被国内主要的床单厂、衬布厂、针织厂、面料厂及其它需要控制织物上甲醛含量的厂家所应用，在具体的应用过程中采用预焙烘法工艺，典型的工艺配方如下：（g/L）

表 15 预焙烘法工艺配方

渗透剂奇利龙 F-JET	1-2
柔软剂适利坚 SIO	10-20
保护剂比力白 PE-2	20-30
树脂服丝平 F-ECO	50-90
催化剂 Condensol F-M	16-30
pH 值（用醋酸调节）	4.5-5
轧液率（%）	60-80

采用这一工艺和配方的主要要求如下：

布面 pH 值：由于树脂的交联反应以酸作为催化剂，如果布面的 pH 值过高，则会中和部分作为催化剂的酸，导致反应不全，不仅降低免烫效果，而且织物上的残留甲醛含量将无法控制在较低的水平。

预烘：大多数织物需要在 110℃ 以下烘干，以防止织物上的树脂在过高的温度下发生泳移。某些薄织物，如衬布以及针织物等，有时直接焙烘定形。

焙烘：焙烘（150℃，3 min）或定形（170℃，45 s）最为常见。

交联反应过程：树脂与催化剂首先浸轧入织物的纤维结构间，经过烘干，在150℃-170℃高温作用下，催化剂分解释酸，激发交联反应，形成纤维的网状结构。应注意的是，如果预烘温度过高，大部分树脂便会吸附在织物表面，即所谓的表面交联，从而阻止树脂在纤维内部的交联，最终使织物的回弹性变差，手感粗糙，容易脆损。

为了改善织物手感，保护织物的强力，加入有机硅及其混合柔软剂，如Siligen（适利坚）以及聚乙烯保护剂，如Perapret（比力白）等。

水洗：如果树脂用量和工艺条件适当，经服丝平系列树脂整理的织物不经水洗也能满足织物上甲醛含量限定的要求。但在特定的情况下，为了平衡工艺条件，或其它原因，甲醛的含量无法控制在适当极限内。此时，如织物风格许可，可以考虑将整理后的织物进行水洗。一般在温水中，加入适量的尿素，即有助于显著洗除残留甲醛。

6.3.5 无甲醛类树脂整理剂

彻底消除甲醛的危害的出路只有研究开发和应用无甲醛整理剂。近十几年来，国内外在这方面已进行了大量的研究，也取得了相当的成果。但是由于甲醛类整理树脂（以2D树脂为代表）的整理效果已达到较高的水平，因此，研究开发无甲醛整理剂，只有在质量上达到或超过2D树脂水平，在成本上与2D树脂接近，而毒性远低于2D树脂或者无毒，才能为企业所接受从而取代2D树脂。目前虽然已有多种无甲醛整理剂面市，但真正投入工业化应用的还很少。在不含甲醛的整理剂中，能够取代甲醛而具有发展性的，主要有二官能基的环氧、亚胺、氯乙醇和乙烯砜等化合物，但从生产效率和处理织物的物性两方面来看，它们未必适用浸轧—烘干—焙烘的大批量生产。在现阶段，令人感兴趣的无甲醛整理剂是二甲基脲类、聚羧酸类等，其次则为醛类。

6.3.5.1 醛类树脂整理剂及其应用

醛类整理剂除甲醛以外，研究最多是乙二醛。乙二醛是双醛交联剂。乙二醛与甲醛对纤维素的反应机理基本类似，为亲核反应。但乙二醛的特殊螯合状态（乙二醛分子很容易与金属离子形成五元螯合物，在水中，它主要以螯合单体、二水解单体、二水解二聚体和二水解三聚体的形式存在）使反应比甲醛更为复杂。当没有其它反应剂时，一般认为在预烘时，首先形成半缩醛或缩醛化合物，在高温

焙烘时，乙二醛与纤维素充分反应，形成二缩醛化合物。总体而言，乙二醛整理织物的耐氯损牢度好，但湿弹性差，断裂强度损失大，泛黄严重，这些性能变化受工艺过程和工艺条件参数的影响较大，其中以催化剂尤为重要。在乙二醛整理工艺中，很多用于 DP 整理的金属盐作为路易斯酸催化剂，同样也可以用来催化乙二醛的交联反应，用量一般为 1%-2%（重量或体积）。乙二醛常用的催化剂种类比较多，其中，铝盐的催化活性比锌盐、镁盐和 H_3PO_4 强，而 H_2SO_4 的活性最强，但它会造成织物深度泛黄和严重的强力损伤。 $MgCl_2$ 与少量乙二醛或酒石酸混合，在 $125^\circ C$ 时仅仅是中等活性催化剂，被称作为热性催化剂，若用于甲醛、N-羟甲基整理剂时，在此温度已表现出很高的活性。当温度达到 $135^\circ C$ ，能特别有效催化乙二醛，但会引起织物泛黄。一般水溶性路易斯酸金属盐都是很强的催化剂。

$NaHSO_4$ 只是中等活性催化剂，但若与 $Al_2(SO_4)_3$ 混合使用，则可提高 $Al_2(SO_4)_3$ 的活性，更能减少织物的泛黄。另外，织物用乙二醛处理时，往往要加入一些助催化剂，在助催化剂的存在下，焙烘温度可降至 $115-125^\circ C$ ，而且能有效地提高弹性回复角和抑制强度下降，但会造成织物泛黄。常用的助催化剂是 α -羟基酸，主要有酒石酸、羟基醋酸、柠檬酸、苹果酸、琥珀酸、环戊烷羧酸、磷酸等，其用量一般为 0.2%-0.6%（重量或体积）。相对而言，酒石酸和柠檬酸是最为有效而副作用较小的助催化剂。用乙二醛整理织物时，由于催化剂的酸性对纤维素的破坏极大，可加入适当的缓冲剂以降低催化剂的有效酸性，又不破坏催化剂的活性。例如，用柠檬酸铝、酒石酸铝作为缓冲剂，织物整理后能保持很高的弹性恢复、DP 等级及保留强力。

乙二醛用于织物整理的另外一个问题是未反应的醛基会造成织物产生色泽，因此，整理时需加入一定量的共反应剂二元醇与醛基反应形成缩醛，防止氧化和醛催化的泛黄反应。同时，加入共反应剂二元醇，也能提高 DP 等级和织物强力保留，但折皱回复角稍有下降。常用的共反应剂有乙二醇、二甘醇、三甘醇、1, 3 丙二醇和 1, 4 丁二醇等。一般而言，乙二醇与乙二醛摩尔比为 1: 1 反应形成六元环，此时耐久压烫性提高，拼用的乙二醇有 60%-70% 接枝于纤维上，织物的强度保持率也有所改善。当加入比例大于 1: 1 时，由于乙二醛能很快地被纤维吸附，反应形成半缩醛或半缩氨，此时多余的醇并不与乙二醛反应。在其它共反

应剂中，二甘醇能比乙二醇获得更高的 DP 等级，在混合使用时，增大二甘醇比例，可提高 DP 等级。因为二甘醇链长的缘故，其更容易与乙二醛形成环状化合物或网状共聚物，使更多的纤维素羟基即使相距较远，也能形成交联。1,4-丁二醇参与后的 DP 等级与二甘醇的相当。三甘醇能提高织物的润湿，从而克服织物使用有机硅时带来的疏水影响。

除上述影响因素之外，乙二醛整理时采用的工艺也对整理效果有着重要的影响，乙二醛常用的整理工艺有，轧焙法、轧堆法、浸渍法等，以轧焙法为例，由于反应中所加的添加剂不同，焙烘时，可在低温焙烘（110–120℃）、中温焙烘（145–160℃）和高温焙烘（170–190℃）中选用不同的焙烘条件。由于反应温度过高会引起纤维的大幅降解，从而导致织物强力大幅度下降，高温反应时则要求反应时间相应缩短。乙二醛最大的缺陷是低保留强力，采用高温短时焙烘，可以获得较高的强力保留，这特别适合混用其它树脂的情形。同时对于混纺织物来说，当织物在焙烘装置中停留一定时间，还兼有后定型的效果。另外，低浓度乙二醛整理剂会造成很大的强力损失，而当浓度提高到 10%–15%时，撕破强力将大幅度提高。

目前对乙二醛的研究，还处于探索阶段，虽然对棉织物的研究应用已取得了一定的效果，但距规模应用还有相当一段距离。作为无甲醛免烫整理剂，乙二醛有着合成和价格优势，但整理效果方面存在的许多不足，使得今后有必要对乙二醛以及添加剂影响因素进行更为深刻的机理研究，以求获得更为完善的工艺和免烫整理效果。

目前，采用乙二醛作为整理剂的最为广泛的工艺方法是：浸轧–预烘–焙烘。一般轧液率为 70%–80%，在 80℃左右烘干，110℃–120℃ 焙烘 2 min，在热水（50℃）洗涤 30 min，最后在 85℃烘干。对采用乙二醛整理工艺加工所得织物与采用 2D 树脂加工所得织物进行了对比性测定。经采用乙二醛整理的织物的 DP 等级达到 4.2–4.5，平衡回复角为 302°–306°（经+纬），顶破强力保留率达 42%–45%，基本与采用 2D 树脂整理的效果相同。

6.3.5.2 酰胺类树脂整理剂及其应用

在这类无甲醛整理剂中，最有代表性的是二甲基二羟基乙烯脲（DMeDHEU），它是乙二醛与 N,N-二甲基脲的缩合物，和其它酰胺类整理剂（如二羟基乙烯脲

DHEU) 相比, 它的整理效果有所改善, 但和 2D 树脂相比, 也还存在许多不足, 由于这种树脂采用 N, N-二甲基脲代替了尿素, 不必再使用甲醛而无释放甲醛的问题, 但也因此只有两个羟基可用于交联, 所以和 2D 树脂相比, 反应性能低, 不但需要高效催化剂, 而且用量大, 要达到和 2D 树脂相同的耐久压烫性能, 其用量要增加 70%-100%。DMeDHEU 用量大的另一个原因, 是合成的产物中有顺式和反式两种结构以及可能有四甲基乙二醛双脲 (TMGU) 等不纯物存在, 而且, 在 DMeDHEU 的两个羟基与纤维素反应过程中, 可能因脱去水分生成己内酰胺类化合物而无效损耗。因此 DMeDHEU 工业化的关键是提高纯度和收率。和 2D 树脂相比, DMeDHEU 合成的工艺和设备要求高, 这也是其价格比较高的重要原因。DMeDHEU 另外一个不足是, 整理后织物的白度下降, 整理时还会产生气味, 特别是在黄梅季节加工时, 无论在整理过程和制衣过程都会有不愉快气体产生。虽然, 目前通过改进合成工艺, 顺、反式可高达 80%-90%, 不愉快气体也有明显减少, 但并没有从根本上解决。

针对 DMeDHEU 所存在的问题, 在实际应用中, 可采用不同的方法加以改善解决。白度过低的状况可通过加入一定量的多元醇来改善。不愉快气体往往是加工中产生的挥发性胺类物质, 降低胺臭的方法是拼用草酸、马来酸、酒石酸等有机酸, 以捕捉产生挥发性的胺物质, 但要防止因使用有机酸而引起荧光染料的白度下降和纤维的脆化, 此时, 也拼用一定量的三羟甲基丙烷, 另一个降低胺臭的方法是采用不含氯的新型催化体系(如含有 $Mg^{2+}BF_4^-$ 离子的催化剂)。提高 DMeDHEU 的抗皱性, 可通过拼用有机硅或丙烯酸树脂加以改善。目前市场上, DMeDHEU 类整理剂主要有: BASF 公司的 Fixapret NF、Ciba 公司的 Knittex FF、日本住友公司的 Sumitx Resin NF-113 SPE 和 NF-500、Sun Chem 公司的 Permafresh 2F 和大日本油墨公司的 Beckamine NFS 等。

6.3.5.3 多元羧酸类树脂整理剂

很久以前人们就知道纤维大分子上的羟基可以和羧基发生酯化反应, 但是当时并没有把这一反应和免烫整理联系起来。直到上世纪 60 年代, Gagliardi Shippee 等人才开始用多元羧酸处理棉织物以提高其抗皱性能, 但结果并不理想。主要原因是用强酸作催化剂。羧酸本身就可以起到催化作用, 所以无需另加催化剂, 但这样处理织物后强力损失过大, 水洗牢度很差, 在碱性水洗条件下, 酯键

几乎全部水解。此后近二十年左右，由于用多元羧酸处理织物的免烫性能和 2D 树脂处理的织物性能相比还有很大的差距，多元羧酸当时并不被人们看好。直到上世纪 80 年代后期，Welch 首先建议用磷酸盐作为多元羧酸和纤维素大分子酯化反应的催化剂，并取得了很好的效果，才使得多元羧酸作为无甲醛整理剂取得突破性的进展。

6.3.5.4 其它无甲醛整理剂

(1) 水溶性聚氨酯 (WPU)

上世纪 60 年代国外开始出现用聚氨酯树脂对纺织品进行抗皱整理，采用的聚氨酯树脂基本都是溶剂型及乳液型，存在不易乳化、稳定性差和有性等缺点。上世纪 70 年代，逐步应用水溶性聚氨酯树脂，化学稳定性好、污染小、使用方便，能以任何比例与水混合，具有较好的成膜性和弹性。作为抗皱整理剂能够明显提高织物的回弹性、耐磨性和织物强度，而且手感滑爽丰厚。

但聚氨酯树脂整理的织物耐久压烫效果差，而且高温 ($>180^{\circ}\text{C}$) 下稳定性差。采用芳香族聚氨酯，易产生泛黄现象，因此不宜加工漂白织物。如日本第一制药公司的 Elastron MF-9、AS 和国内的 PU-105、DPU、WPU 等都属于这一类产品。

(2) 双羟乙基砒 (BHES)

上世纪 60 年代开发了 β -双羟乙基砒抗皱整理剂，其整理后织物的耐洗性优于 2D 树脂，耐久压烫效果则接近 2D 树脂，且可同时提高干、湿回复角。但高温焙烘后织物泛黄，若经复漂处理，则工艺繁琐，强力损失也较大，故未被认可。有人提出，在整理液中添加硼氢化钠来抑制泛黄，但由于成本太高而无法工业化。

(3) 反应性有机硅

带有反应性基团 (如硅醇基、乙烯基、环氧基、氨基等) 的有机硅不仅可赋予织物抗皱性，而且可改善手感和透气性，提高织物抗撕破强力、断裂强度和耐磨性。一般交联程度越高，整理织物的弹性和抗皱性越好，但单独采用有机硅整理，目前尚不能达到耐久压烫的要求，而且成本高。若采用双醛与多元醇制成双半缩醛作为交联剂与聚醚、环氧聚醚改性硅油配合，在较温和的条件下对棉织物进行整理，可以得到防皱性能优良、强力降低较小，且柔软亲水的免烫整理织物 (全棉府绸的缓弹回复角达 310° ，平均强力降低 33.5%)。所以，在这一领域应

注意研究复配技术。

(4) 甲壳素与壳聚糖

壳聚糖 (CTA) 整理的优点在于其对织物强度影响小, 上染率高, 且具有抗静电性能。其主要缺点为抗皱效果差, 手感较硬、易泛黄, 润湿性下降。

据报道, 降解壳聚糖用于棉织物抗皱整理, 回弹性有较大提高, 但由于壳聚糖降解会导致颜色加深, 布面温度高时甚至变焦。尽管整理时降低焙烘温度, 泛黄现象仍比未降解壳聚糖明显。壳聚糖浓度低时, 手感尚可, 浓度高时, 则手感发硬、粗糙。

用壳聚糖以乙二醛作交联剂对棉织物进行抗皱整理可改善整理效果。如将降解壳聚糖与乙二醛溶液分二浴整理棉织物, 则折皱回复角可提高到 300° , 可与 2D 树脂媲美。

利用壳聚糖的可溶性与成膜性以及壳聚糖与甲壳质化学结构的可相互转换的特点, 采用乙酸酐作为壳聚糖 \rightarrow 甲壳质转型固化剂而制得的抗皱整理剂, 既保留了甲壳质天然高聚物的优点, 又保证了整理剂与整理工艺无毒无害, 可使棉织物的干折皱回复角提高 70% 左右, 并具有较好的耐洗性。据说整理后织物的断裂强度几乎不受影响, 只是透气性稍有下降。

以反应性有机硅和壳聚糖混合整理棉织物, 能有效提高抗皱性, 白度几乎不变, 并具有较好的耐洗性, 但仍达不到免烫效果。

(5) 环氧树脂类

多元醇或多元胺经环氧氯丙烷处理, 可在缩合反应的同时引入活性环氧基。环氧树脂整理对棉织物的抗皱效果不如 2D 树脂, 但整理后织物耐水解稳定性和防缩性较好, 湿抗皱性能突出, 因此适用于丝绸类织物的整理。其缺点是手感不佳、稳定性较差、价格高, 尚需进一步研究改进。

6.3.6 棉及其混纺织物树脂整理工艺及对比

在树脂整理应用技术的发展中, 根据织物整理的要求以及纤维与整理剂的反应情况, 树脂整理工艺主要有以下三种: 预烘焙法、后烘焙法和服装整理 (包括气相法工艺) 法。

6.3.6.1 预烘焙法

预烘焙法又叫做前烘焙 (成衣之前) 或干态交联法, 此方法是目前我国常用

的一种整理方法。这一工艺方法的特征是焙烘交联时，织物是完全或几乎完全干的，纤维素是处于干瘪和收缩状态，能获得很高的干抗皱性和较好的湿抗皱性以及优良尺寸稳定性和形态稳定性，棉织物的断裂强力和撕破强力损失，与折皱回复角的提高成正比关系。从电子显微镜照片图可见整理后的棉纤维在膨化后横截面上不再出现同心圆的原纤层，由此可以断定，在干态时交联主要发生在原纤层之间。预烘焙工艺过程一般为：浸轧整理液→预烘→焙烘→后处理→制衣→压烫。

整理液中树脂的用量通常是根据纤维类别、织物结构、整理剂品种、整理要求、加工方法以及织物的吸液率等来进行调整的，目的在于使织物在其防皱性能与其它服用机械性能之间取得某种平衡。为了使整理剂在焙烘时能迅速发生反应，并改善或提高织物整理后的质量（如提高撕破强力，耐曲磨性，耐平磨性，硬挺，增厚或柔软等），在树脂整理液中还添加催化剂以及其它添加剂（如润湿剂、柔软剂等）。浸轧是除去过剩的溶液，并使织物能获得匀透的效果。相同织物经浸轧后带液率的大小主要靠轧辊的压力和车速来调节，一般棉织物的带液率在70~80%，涤棉织物稍低一些，而粘胶织物则要较高些。近些年来，为了节约能源，出现的降低织物带液量的方法（称为低浴液技术），可使织物的带液量降低至40%左右或更低。

预烘主要目的是使大部分树脂初缩体扩散至纤维内部，防止初缩体因水分的蒸发移至受热面，产生泳移现象而积聚，也可能发生过早的缩聚，从而使较多的整理剂残留在织物表面或纱线、纤维的间隙内，形成所谓的表面树脂。表面树脂多的整理品不但防皱性能差、手感粗糙，而且有发脆现象。因此，要适当选择和控制在预烘条件，使树脂初缩体能充分扩散到纤维内部，尽量减少表面树脂。目前，大多数企业采用热风进行预烘，在进行热风时应当注意热风的温湿度，在水分的蒸发速率和树脂初缩体向纤维内部的扩散速率之间取得良好的平衡。织物上的含水率越小，产生泳移的机率也越少。此外，还要求织物在预烘中平整无皱，为了使成品具有良好的尺寸稳定性和手感等，在干燥过程中，应尽可能降低织物的张力。

焙烘的主要目的是加速树脂初缩体与纤维素大分子反应生成稳定的共价交联，从而使整理品具有满意的防皱性能。焙烘的温度和时间一般取决于树脂初缩

体的性质和催化剂的类型。常用的焙烘条件为：150~160℃，3~5 分钟。如果整理剂含有甲醛（如 N-羟甲基酰胺类产品就含有甲醛。），在浸轧、预烘、焙烘过程中，都会有甲醛溢出，特别是焙烘时，甲醛气味更严重。因此，在焙烘时应具有良好的排气设备以及加强车间通风。后处理的目的是主要通过洗涤去除织物上残留的一些未反应的化合物、副产物、催化剂和表面树脂。洗涤一般经过热水洗，肥皂或氨水洗、水洗、烘干。

为了增加生产效率和节约能源，许多企业常采用快速树脂整理工艺，即提高焙烘温度至 170~180℃，将时间缩短到 2 分钟或<1 分钟，同时，不再采用平洗及以后的工艺程序。在这种整理工艺中，如果是采用含有甲醛的整理剂，整理后的织物残留有较多的游离甲醛，游离甲醛量过高，将对人体的健康造成不利。因此这一工艺只适用于不含甲醛的整理剂和含有甲醛的整理剂而要求不高的品种，对于含有甲醛的整理剂，在使游离甲醛的量降至限量以下的同时，也必须考虑所采用的催化剂残留在织物上，在贮存过程中是否会使整理剂或纤维素发生水解。如果整理剂发生水解，不但影响整理品的防皱性，而且会增加氯损，若纤维素发生水解，显然强度会造成很大的损失。此外，织物经焙烘后，常常会产生一种具有鱼腥味的副产物。这种气味主要是由甲胺特别是三甲胺 $N(CH_3)_3$ 所引起的，整理品上甲醛含量越多越易生成。

6.3.6.2 后焙烘法

后焙烘法是上世纪 60 年代美国 Koret 公司开发的一种整理工艺，又称为延迟焙烘法（Post Cure 或 Delayed Cure），即 Koratron 法，是织物在染整厂内仅完成化学处理工作，待成衣后，再进行焙烘，这一工艺明显地改善缝线部分和褶裥处洗后的平整程度。习惯上又称为耐久压烫整理，简称 PP (Permanent Press) 或 DP (Durable Press)。后焙烘法工艺的主要技术关键是选用合适的整理剂。织物经浸轧整理液（包括催化剂等），烘干后成敏化织物，再送服装厂制成服装，在未压烫和焙烘前，整理剂不会过早地与纤维反应，即敏化织物在贮藏期间，性能稳定不变。后焙烘法工艺过程一般为：浸轧整理液→预烘→制衣→压烫→焙烘

后焙烘工艺中的每一工序要求同预烘焙法，以下仅就与后焙烘法工艺技术有关的事项作简要说明。采用后焙烘工艺，主要是为了获得性能优良的耐久压烫整理品，因此，首先要选用高质量的坯布。在染整加工中，前处理要充分去除杂

质，并要防止棉纤维聚合度的下降，要为耐久压烫性能和强力平衡提供有利的基础。其次，织物半制品的 pH 值应为 5~7，其总含碱量要低于 0.05%（以 NaOH 计）。织物经浸轧、预烘成为敏化织物，其含湿率约为 15%，待布冷却后包装（成卷后用塑料薄膜密封包装）。如为改善手感等需机械预处理，要防止织物上水分的蒸发，避免过分干燥，为此预缩机的呢毯烘缸温度要低些。对敏化织物的质量技术指标如断裂强力、撕破强力、W&W 等级和褶裥保持性等，要按制衣厂的要求，制衣、压烫、焙烘后再进行测试。

后焙烘法整理剂的选用尤为重要，整理剂的选用以最终用途而定。无论选用何种整理剂，要求整理后的敏化织物在贮藏期间性能稳定不变，而传统的整理剂如 DMEU、DMPU 等都不具备这项性能。对于 DMDHEU 为代表的一类整理剂来说，由于其在 130℃ 以下几乎完全不能与纤维素反应，只有在温度达到 150℃ 以后其才与纤维素发生反应，而且有着与 DMEU 相似的反应速率，这也是这类整理剂在树脂整理中被广泛应用的重要原因。在实际加工中，DMDHEU 褶裥保持性较好，但其强力保持率、耐磨性、织物表面的平滑性等不如 DMeDHEU，而且 DMDHEU 含有甲醛，DMeDHEU 是无甲醛整理剂。因此，两者混用，对平衡整理后织物的综合效果有着积极的意义。

6.3.6.3 服装整理法

自从 1983~1984 年间开发成衣染色不久，褶裥整理服装开始流行，于是人们开始研究成衣树脂整理工艺，并于 1986~1987 年间使成衣树脂整理投入了商品化生产。服装的形状记忆整理就是在这个基础上发展起来的。其原理与织物预焙烘法相同，仅将织物的连续加工改为服装的间歇性生产加工。按服装整理时的具体情况，又可分为液相的浸渍法和气相法两种。

(1) 浸渍法

浸渍法是使缝制好的服装先浸泡在类似于后焙烘法的浸轧液中，经脱液、烘干、压烫（或整烫）后再进行焙烘。在此将这种整理工艺对各工序的要求进行简单的介绍：

1) 成衣准备

服装辅料要适应整个处理过程中的要求，例如缝线最好用棉包合纤的线，里、衬料的缩水率要与面料匹配，钮扣和拉链要耐高温。

2) 浸渍与脱液

浸渍槽法一应当采用由不锈钢或聚氯乙烯制成的浸渍槽。先将服装松散地装入尼龙网袋中，然后浸入盛有整理剂溶液的浸渍槽中，要完全浸没。浸泡 5~10 分钟后，将网袋吊起静置 10 分钟，让剩余的溶液重复回用，此时服装的含液率约为 125~150%。然后，将尼龙网袋取出，在离心脱水机上进一步脱液，使最后的含液率为 50~60%左右。

水洗/脱水机法一将服装散放在水洗机的转筒中，关门后转动 5~10 分钟，然后脱液。这类设备处理程序设定后，由电脑控制运行。

喷液机法一服装装在可垂直旋转圆筒内，圆筒可顺时针或逆时针旋转，圆筒旋转的速度要调节到正好将服装抛起。整理剂溶液由高压泵输送，经一微调机构通过喷头均匀地淋洒在呈 360° 旋转圆筒内的服装上，而圆筒不停地正转和反转。喷洒整理剂溶液分三个阶段，开始喷 2 分钟停 1 分钟，中间喷 1 分钟停 1 分钟，最后喷 1 分钟停 2 分钟。根据不同服装，三种喷液阶段由实验确定，程序设定后由电脑控制。圆筒中服装装载量不能太多，要保持适度散松，宁可少装些以保证加工质量。各批服装的给液率偏差应控制在 2%以内。

3) 烘干

脱液的服装松散地在烘干机中用热风烘干，温度为 80~88℃，不要超过 90℃。由于服装的各部分厚薄不一，其干燥有快慢，一般烘至含湿率 10~11%左右即可，不能烘得太干。

4) 整烫（或压烫）

可用短时间的蒸汽熨烫或时间稍长些的干烫，各部分整烫后用木质衣架垂直晾挂在架子上或传送带上。服装整烫的关键因素是：温度、压力、时间和真空度。织物重叠部分的整烫温度可高些。

5) 焙烘定形

有间歇式焙烘箱和传送式连续焙烘箱两种。其中热风由上向下吹，防止服装在焙烘时间飘动影响褶裥效果。焙烘温度为 140~160℃，时间为 5~15 分钟，冷却 3~5 分钟。

(2) 气相法（VP 法）

用气相法进行服装形状记忆整理，其工艺流程是：裁剪→缝纫→压烫→气相

处理

在气相法中利用甲醛与纤维素交联，具有原料成本低、效率高和耐久性好的优点。众所周知，甲醛处理不论液相法、气相法和干态（即轧烘焙法），均有工艺参数控制困难、整理效果不稳定以及污染问题等技术上的难点。此外，甲醛处理对棉织物的强力损伤较大，也是一大困扰问题。自 70 年代开发气相法后，只有少数工厂进行间歇性试生产。后经不断改进，如解决了漏气，以及工艺参数的自动监测控制系统完善，才能正式加工涤棉混纺织物的耐久压烫产品。美国 ATP 公司于 1989 年正式向日本推荐这种加工设备，1991 年第一台样机在东洋纺公司正常运动，当年完成商品化试生产。

气相法整理的原理是在密闭的反应室中通入甲醛、二氧化硫气体和水蒸汽，其中小部分甲醛与二氧化硫和水反应生成酸性很强的羟甲基磺酸（ $\text{HOCH}_2\text{SO}_3\text{H}$ ），它是甲醛气体与纤维素分子交联的催化剂。由于甲醛气体的体积甚小、渗透性极强且与纤维素大分子形成的交联分布均匀，可使织物强力和耐磨的损伤较小（理论上），其交联的耐久性甚佳。

气相反应室由三部分组成，经整烫的服装进入第一室（汽蒸室），此时服装吸收蒸汽中水分，使其湿度增加至 10~12% 左右；进入第二室（反应室），室温为 120℃ 左右，进行甲醛交联；然后进入第三室，以汽蒸除去服装上未反应的甲醛。可是，根据东洋纺织公司的资料，经气相法加工后，织物仍残留相当数量的甲醛。

众所周知，采用甲醛进行交联时，加工条件的轻微变动对织物强力造成的损伤远比采用其他整理剂加工时严重。因此，控制交联程度与强力之间的平衡显得尤为重要，这个技术上的难点是藉近年控制技术的进步，将甲醛气体的微量控制和湿度的精密调节相结合的系统控制才得以解决。此外，甲醛气相法能之所以能够在耐久压烫整理中得以应用，还得益于原棉品质的大幅度提高。

在以上三种树脂整理工艺中，虽然习惯上也将预焙烘法作为形态稳定整理范畴，但这种整理工艺只适用于不需褶裥的产品，如床单、针织品和某些宽松服装衣料等。对于作为当今流行的形状记忆衬衫和形态稳定的宽松西裤的整理加工来说，则主要是织物的后焙烘法以及服装整理法，这两种方法各有优点，适应的品种主要如下：

织物后焙烘法——衬衫及薄型面料、针织品、色织物、女装及裙料等。

服装整理法——要求平挺的牛仔裤、西裤、休闲裤、军警服和制服等较厚的棉织物。

6.3.6.4 三种工艺的分析对比

在服装整理方法中，气相法工艺虽然比较先进，但对面料加工厂和气化设备的高要求带来成本的大幅上升，加之其本身所存在的技术缺陷，使得其在我国的应用并不多。目前，我国大都采用预焙烘法、后焙烘法和服装整理中的浸渍法这三种工艺，以下仅就这三种工艺所存在的优缺点作简单的介绍。

(1) 预焙烘法工艺加工路线简单，易操作，但服装的免烫性能也较差，由于不能在服装加工过程中加上所需的褶裥，产品的局限性较大。加工产品的布面平整性比后焙烘法和服装浸渍法较差，这主要是由于布面的平整取决于面料免烫加工的质量，服装厂对服装所作的熨烫不能提高服装的免烫性能。

(2) 从理论上讲，后焙烘法工艺和服装浸渍法工艺对布面的平整应无差异，但在实际加工中情况并非如此。后焙烘法工艺对所需面料有比较严格的要求，如面料由加工厂出厂后应当存放于干燥、低温环境，储存时间限度为 20℃ 条件下三个月或 40℃ 条件下三周，并不可被雨淋，所以面料储存不当，将直接影响后焙烘法工艺的布面平整。这说明后焙烘法工艺较服装浸渍工艺难控制，服装加工的难度大，缝纫线、衬布、面料之间的配合难以把握。

(3) 服装浸渍工艺生产的产品免烫性能较好，服装加工的难度相对较低，并且加工过程由服装厂控制、操作灵活，整理的服装柔软性较好，产品库存管理简单，又便于和各个风格化整理结合（如石磨、水洗、酶洗等）。但它的缺点是初期设备投资较大，产品的舒适性不及后焙烘法加工的产品，而且工序多，管理要求严，连续化程度较低。

(4) 后焙烘法工艺使用的面料受制于面料厂，服装厂无法控制面料的甲醛残留量及服装的产量。而服装浸渍工艺原则上可以使用任何面料，服装厂在改变产品品种及产量方面有较大的自由度，并且可以根据不同国家对甲醛残留量的不同限定调整产品的甲醛含量，以进行出口贸易或加工。

(5) 三种工艺加工服装价格方面也有一定的差异。对于预焙烘法工艺来说，由于面料的树脂整理采用的是常规方法，其服装加工工艺简单，故价格相对较低。

对于后焙烘法工艺来说，由于面料由面料厂进行特殊加工，面料成本高，价格较高。而对于服装浸渍法工艺来说，由于设备投资大，产品价格也较高，但比后焙烘法工艺产品稍低。

目前，在不皱或形状记忆或形态稳定纺织品整理中，除了采用上述三种工艺之外，对一些不适宜高温处理的织物，经松式或低张力染整加工后，再用具有反应性有机硅弹性体处理，以改善其形态稳定性，其中以氨基有机硅弹性体的应用为多。这种加工对提高织物的 PP 级别是有限的（约为 1~1.5 级），但能提高纤维与纤维之间润滑性，可减少折皱的形成。但加工成本较高，且可能会引起有些产品的褪色现象以及对降低缩水率的作用不明显。

6.4 多元羧酸整理剂及其应用

6.4.1 多元羧酸整理剂的反应机理

传统的 N-羟甲基酰胺类整理剂对棉织物的防皱功能是依靠纤维素分子和整理剂之间的醚键交联。对于多元羧酸和纤维素大分子之间的酯化反应来说，一般认为是分两步进行的：第一步，多元羧酸中相邻的两个羧基在高温下脱水形成酸酐。第二步，酸酐与纤维素大分子上的羟基进行反应，形成分子间的交联。这一反应已被实验所证实。这一反应在进行时，多元羧酸两个相邻的羧基须在主链的同侧，即多元羧酸的分子间须含有两个或更多相邻顺式的羧基。羧基的间隔为两个碳原子。如果羧基不在主链的同侧而在主链两侧，则不能形成环酐，也就难以和纤维素分子发生酯化反应，也就无法赋予织物理想的抗皱效果。已研究的多元羧酸化合物主要有丙三酸、柠檬酸、马来酸、衣康酸、苹果酸、酒石酸、丙烯三甲酸、苯六甲酸、环戊四羧酸、环己六甲酸、聚马来酸、马来酸-衣康酸共聚物、马来酸-丙烯酸-乙烯醇共聚物等，其中有代表性的是丁烷四羧酸（BTCA）和柠檬酸（CA）。

6.4.2 催化剂的选择及作用机理

多元羧酸和纤维素大分子的反应为酯化反应，在进行酯化反应时，环酐的活性较高，易与纤维素分子上的羟基酯化。一般在多元羧酸的整理中以弱碱为催化剂，磷酸盐是弱碱性物质，本身又有催化作用，故多元羧酸和纤维素的酯化反应常以磷酸盐类作催化剂，其中以次磷酸钠（ $\text{NaH}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）最好，其次是磷酸二

氢钠 ($\text{NaH}_2\text{P}_04 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)，再次是磷酸氢二钠 ($\text{Na}_2\text{HP}_04 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、磷酸钠 ($\text{Na}_3\text{P}_04 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)、焦磷酸钠 ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 等。值得指出的是，催化剂在多元羧酸和纤维素大分子酯化反应中的机理，目前看法还不一致。一种观点认为催化剂是加速多元羧酸脱水成酐，理由是酸酐的反应活性很高，无需催化剂就能和纤维上的羟基反应。因此，反应的关键在于形成酸酐。多元羧酸之所以难以形成酸酐，是因为多元羧酸内存在大量的氢键，氢键的作用阻止了酸酐的形成。当加入催化剂后，催化剂削弱了氢键的作用，使酸酐容易形成，从而使交联可以在较低的温度下进行。另一种观点认为，一般的酸和醇的酯化反应是采用强酸作催化剂，而酸酐和醇的酯化反应的催化剂是弱碱，磷酸盐是弱碱性物质，所以在多元羧酸和纤维素大分子酯化反应中磷酸盐是用来催化环酐和羟基的反应的。还有一种观点认为磷酸盐在焙烘过程中会释放出磷酸，所以它既起着强酸催化剂的作用又起着弱碱催化剂的作用。

6.4.3 添加剂的选择及作用机理

在多元羧酸整理中，为了提高整理效果并改善织物性能，需要在整理液中加入一些添加剂。通常使用的添加剂主要是胺类化合物和多元醇类化合物。最常用的胺类化合物主要包括三乙醇胺、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、异三乙醇胺、N-甲基二乙醇胺等。这些添加剂的主要作用在于：提高织物白度，增加其强力保留率，提高织物的耐曲磨性以及减少催化剂的用量等。其基本作用机理是：一方面这些添加剂是弱碱物质，可以与催化剂起协同催化的作用，促进纤维素的交联；另一方面它本身又是强极性物质，对纤维素起溶胀作用，有利于整理剂向纤维内部的渗透和扩散，使交联效果更加明显，同时这些胺类化合物上存在一定数量的羟基，这些羟基可以和多元羧酸整理剂以及纤维素大分子反应，形成三维网状结构的交联，在一定程度上降低了纤维在焙烘过程中的干瘪程度，从而降低了因交联引起的织物强力损失以及提高了整理织物的耐洗牢度。此外，用这些胺类化合物的无机盐比单独使用胺有更好的效果，平整度至少提高 0.5 级。在胺类添加剂中，三乙醇胺 (TEA) 被认为是最有效的，Welch 用添加了三乙醇胺的 BTCA 处理织物，在免烫效果相同的条件下，比 DMDHEU 处理的强力保留率好，曲磨牢度甚至高出近一倍。另外三乙醇胺对 CA 整理有着良好的抑黄作用，Christian Schramm 等研究结果表明三乙醇胺可以防止 CA 在高焙烘过程中分解和脱水生成

不饱和多元羧酸，从而可以有效地抑制整理织物的泛黄现象。其抑制机理是三乙醇胺中的一OH与CA中的 α -OH形成醚键，使CA中的 α -OH被封闭，防止了CA在高温时脱水生成不饱和羧酸，从而失去了发色源。

多元醇类化合物添加剂主要包括季戊四醇、甘油、丙二醇、聚乙烯醇等。它们的加入同样也可以提高织物的强度，增加织物的柔韧性和牢度，但与胺类化合物添加剂相比，其效果要差。其作用机理可能与胺类化合物添加剂交联机理相同。

硼酸也是一种有效的添加剂，主要用于柠檬酸的交联反应，其主要作用是防止织物泛黄。其机理可能是硼酸与纤维素中的活性点发生反应，形成硼酸-纤维素酯键，这样就阻止了织物的泛黄。另有一种观点认为柠檬酸中的羟基和羧基与硼酸发生螯合作用，这样就防止了柠檬酸的脱水，阻止了不饱和酸的生成，从而达到防止织物泛黄的目的。由于羧基参与螯合反应，其数量减少，因此交联程度下降、交联效果减弱，虽然硼酸是防止柠檬酸整理时织物泛黄的最有效的添加剂，但在使用这种添加剂（包括三乙醇胺等）时，由于降低了酯交联程度，在改善织物白度的同时使得免烫整理效果也有所降低。如果用氯乙酸处理柠檬酸三钠，使柠檬酸的羟基转化为不易消除的羟甲氧基，也可减少泛黄。

6.4.4 多元羧酸整理剂整理效果分析

在多元羧酸整理剂中，最有希望获得实用的是BTCA和CA，其中研究报导最多的是BTCA。BTCA就其耐久压烫性、焙烘速度、加工织物的耐洗性、白度和臭气等加工特性来说，是多元羧酸中加工效果最好的化学品。大量的研究表明，在多元羧酸整理剂中，BTCA是最有希望的无甲醛免烫整理剂，它的各项整理效果指标达到或接近2D树脂的水平。在各种添加剂的配合作用下，以磷酸二氢钠（ $\text{NaH}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）作催化剂，就织物的强力和抗皱性来说，BTCA处理织物与DMDHEU处理织物的同等。其中撕破强力保留率高出13—26%，断裂强度高出23%—27%。其耐久压烫性、DP级最高可达3—5级，经洗涤100次以后，有些DP等级仍在3.5级以上，BTCA整理工艺与DMDHEU工艺相比，除焙烘温度高外，其它条件基本相同。

在整理剂施加量相同的条件下，BTCA能达到DMDHEU相同的DP等级，而织物的耐磨性也较好。BTCA的DP等级高的主要原因是因为在其整理的过程中，形成了牢固的酯键交联。BTCA整理效果的耐久性也基本类似于DMDHEU。就BTCA

处理织物的染色性能来说，在很多场合下 BTCA 对处理织物的染色得色量和色差影响不大，但没有 DMDHEU 处理织物的好。

就耐光坚牢度来说，BTCA 处理的织物比 DMDHEU 处理的织物稍好。就皂洗牢度来说，BTCA 处理直接染料染色织物的比 DMDHEU 处理织物的好。但对活性染料染色织物来说，BTCA 处理后织物的耐光、耐汗坚牢度和高温皂洗牢度与 DMDHEU 处理织物的相应指标处于同等水平。但在含过硼酸钠和过氧化氢等氧化剂的净洗试验中，BTCA 和 DMDHEU 处理织物的效果都不理想。另外，BTCA 处理的织物不但不会产生甲醛，而且整理液的稳定性也很好，加入催化剂的整理液不会自聚，可长期存放。

对多元羧酸的大量研究结果表明，经 CA 处理后织物的免烫效果不如 BTCA。一些研究人员认为，CA 整理织物的弹性、强度与 2D 树脂相近，但更多的研究表明，CA 的免烫效果不如 2D 树脂，单独使用 CA 进行免烫整理，由于 CA 分子中存在着羟基，其妨碍了羧基与纤维素羟基的交联，或者说是羟基参与了酯化反应，使羧基与纤维素羟基产生的酯交联数较少，交联程度较低，效果较差，实用价值不大。如将其与它整理剂（如 BTCA，PMA 等）混用还是可行的。许多混合使用结果表明，此时可以达到较高的免烫等级和较高的强度保留，而且泛黄轻，也可大大降低 BTCA 整理工艺成本。据 BASF 公司报道，若在苹果酸或柠檬酸整理剂中添加不含羟基基团的多元羧酸（如 BTCA），在高温下，由于 α -OH 可能会与多元羧酸发生酯化反应生成二聚、三聚或更高级的多元羧酸，从而大大提高整理织物的回弹性和耐洗性。CA 作为免烫整理剂的主要问题在于存在泛黄和耐洗牢度不高，但其价格低廉、无毒性的特点使其更具有推广应用价值。这也是许多科技人员对其进行广泛研究的重要原因。采用 CA 处理织物时，若其用量在 7% 左右、轧液率为 90%、焙烘温度为 170—180℃、时间为 45—90 s，处理织物的耐久压烫性可达 3.5—4 级，折皱回复角可达 250—268°。

除 BTCA 和 CA 外，人们还研究了其它多元羧酸，如 1,2,3-丙烷三羧酸(PTCA)，聚马来酸 (PMA) 等，它们的整理效果虽不如 BTCA 和 CA，但如果将它们与其它多元羧酸（主要是 CA）混用，或作为原料重新聚合，改变其结构和性能，仍有望获得较理想的免烫整理效果。如 PTCA 在以次磷酸二氢钠为催化剂、180℃焙烘 30 s，织物断裂强力保持率可达 64%，比 BTCA 要高得多。用 PMA 和 CA 反应，

通过酯化后形成一种新的多元羧酸 (PMA/CA), 用于棉织物的免烫整理, 整理后织物的回复角较高, 可达 260° 以上, 织物的强力可达一等品的标准。但 PMA/CA 本色带有棕红色, 不适宜浅色和漂白织物, 其整理成本也略高于改性 2D 树脂。用马来酸-丙烯酸的共聚物与 CA 复配, 对棉织物进行整理, 其抗皱性显著提高 (提高幅度可达 $92-95^{\circ}$), 强力保留率在 $61\%-53\%$ 之间, 白度指数变化不大。而马来酸 (MA) 与衣康酸 (IA) 共聚物的整理效果与其它常用抗皱整理剂相比, 也显示出一定的优势。即在获得较高的 DP 等级和干湿折皱角的同时, 其它指标均能满足国际市场对 DP 整理的要求。虽然人们对除 BTCA 和 CA 外的其它多元羧酸也进行了广泛研究, 但从目前研究的结果看, 它们离实际的应用还有相当长的一段距离。

红外分析结果表明, 采用这些多元羧酸或它们的共聚物用于织物整理时, 虽然在织物上形成的酸酐浓度比 BTCA 高得多, 但却只能形成很少的酯键, 而且形成的酯键分布也不均匀, 所以其抗皱整理效果差。总体上来说, 目前已开发的多元羧酸按其有效性大概可分为以下几种: 最有效的包括 1, 2, 3, 4-丁烷四羧酸 (BTCA)、1, 2, 3, 4-环戊烷四羧酸、苯六羧酸等, 较有效的包括 1, 2, 3-丙烷三羧酸 (PTCA)、柠檬酸 (CA) 等。有效的包括聚马来酸 (PMA)、马来酸 (MA) 等。

应该指出的是, 作为无甲醛免烫整理剂, 多元羧酸虽然是染整科技人员研究的热点, 但许多领域还是未知数, 还处于探索阶段, 因此, 许多研究的结果有一定的出入, 甚至相反。目前, 对多元羧酸有利的报导称, BTCA 整理效果的耐久性相似于 DMDHEU, 而柠檬酸整理效果相当于 DMeDHEU。另有报导说, 以 BTCA 作为整理助剂, 采用后焙烘法工艺整理棉织物时, 如焙烘条件选择适当, 能具有 DMDHEU 的耐久压烫效果及较好的耐磨性。然而, 发现整理后织物的耐磨性对焙烘条件的敏感性要比 DMDHEU 高得多, 即多元羧酸整理工艺参数要严格控制与管理才行。而美国棉花公司 J. D. Turner 提供的实验结果表明, DMeDHEU 的整理效果耐久性比 BTCA 好, 强力损失也较小。

6.4.5 多元羧酸整理面临的问题及对策

多元羧酸类整理剂目前已有的研究进展一方面展示了多元羧酸作为无甲醛免烫整理剂良好的前景, 另一方面也激发了染整科技工作者对多元羧酸的反应机

理、工艺参数、整理效果以及面临的问题的深入探讨。以下就多元羧酸面临的问题及解决的对策作简单的介绍。

(1) BTCA 的成本

虽然 BTCA 在多元羧酸中被认为是最有希望的无甲醛免烫整理剂，但因其价格过高而难以得到工业化应用，加之国内无商品化的 BTCA 出售，也使 BTCA 的研究和应用受到了限制。据悉，

BTCA 的价格约为 2D 树脂的 10 倍左右，用其对全棉衬衫进行免烫整理，成本约为 3—4 元/件。目前 BTCA 研究的重点是如何降低合成成本和降低工艺加工成本。BTCA 的合成复杂，需找到最佳的合成路线来降低其合成成本。一般采用混用或添加其它多元羧酸或不同的催化剂以减少 BTCA 和次磷酸钠的用量来减少其应用成本。

(2) CA 整理织物的泛黄和色变

CA 作为无甲醛整理剂，虽然免烫整理效果并不十分理想，但因其价格低廉、无毒性、有着较好的实际应用价值而被广泛地研究。CA 整理的织物常常发黄或色变，其原因主要是 CA 在高温焙烘下（180℃，90s），CA 分解或分子内脱水产生一系列不饱和多元羧酸，如乌头酸（反-丙烯三甲酸）、衣康酸（2-亚甲基丁二酸）和柠康酸（甲基顺丁烯二酸）等不饱和酸，由于他们分子结构中存在易发色的共轭双键，再加热焙烘过程中，使织物泛黄变色。据研究报告，CA 脱水产生乌头酸和衣康酸是在 175℃ 以上发生。织物白度与焙烘温度直接相关，温度越高，织物泛黄越严重。为了抑制 CA 整理织物的泛黄现象，除选择合适的催化剂外，在整理液中须加入特殊的添加剂（如三乙醇胺、硼酸等），以改善织物的白度指数，使 CA 整理织物发黄现象减少到最低限度或完全避免。Christian Schramm 等研究表明三乙醇胺（TEA）可以防止 CA 在高温焙烘过程中分解和脱水生成不饱和多元羧酸，从而可以有效地抑制整理织物的泛黄现象。其抑黄机理是 TEA 中的 -OH 与 CA 中的 α -OH 形成醚键，使 CA 中的 α -OH 被封闭，防止了 CA 在高温时脱水生成不饱和羧酸，从而失去了发色源。

(3) CA 整理织物的耐洗牢度差

CA 与 BTCA 在免烫效果上的差异是由于 CA 分子中 α 位多了一个 -OH， α -OH 会干扰 CA 上的 -COOH 和纤维大分子上的 -OH 发生酯化反应，造成 CA 整理织

物耐洗牢度低和出现泛黄现象。这一点可以从 CA 形成的酯键在碱性条件下水解速度大于 BTCA 形成的酯键的事实中得到证明。因此，只要对 CA 中 α -OH 进行改性处理就可以改善 CA 整理织物的性能。

CA 一般并不单独使用，而是和其它多元羧酸共用，如在 CA 整理液中加入 PMA 焙烘时，CA 分子中的 α -OH 和 PMA 的 $-COOH$ 发生酯化反应，形成更大结构的分子，此时，CA 上的 α -OH 被封闭，不再干扰 CA 与纤维素大分子的反应，降低了对酯键水解的促进作用，从而提高了织物的耐水洗牢度。同时，CA 不能在高温下脱水分解生成不饱和多元羧酸，从而抑制了整理织物的泛黄现象。此外，CA 与 PMA 反应形成了多重酯交联，在水洗过程中，即使有一两个酯键水解，也不会影响免烫整理效果，这样进一步提高了 CA 与 PMA 混合处理织物的耐洗牢度。

(4) 加工工艺要求高

多元羧酸类整理剂用于织物整理所要求的反应条件比较剧烈并且比较苛刻。如温度条件，红外光谱的研究结果证实，多元羧酸与附近的纤维素分子链连接，在纤维内部形成三维网状物，这种连接实际上是酯交联。这种交联在弱碱性催化剂存在下，于 $160\sim 215^{\circ}\text{C}$ 条件下才能形成，为了获得理想的整理效果，一般要求焙烘温度在 180°C 以上，这对于大多数工厂来说比较难以实现。在采用次磷酸钠作催化剂时，如果选择过高的焙烘温度，其距次磷酸钠分解的温度愈近，次磷酸钠高温下分解产生剧毒的磷化氢的潜在危险性愈大。同时，温度过高、时间过长易造成过度焙烘，引起织物强力严重损伤。如果采用低温焙烘的方法，又会造成织物泛黄，同时织物强力进一步下降。一般焙烘条件在 $180^{\circ}\text{C}/90\text{ s}$ 左右，可调节的范围较小。

用多元羧酸类整理剂整理织物，强力下降较严重，即强力保留率低，而且不耐碱洗、不耐曲磨等，其原因主要是采用多元羧酸作交联剂在整理过程中会不可避免地造成织物酸性水解。织物酯化交联也会造成强力的降低，其中，交联造成的强力损失远大于水解造成的强力损失，而且这种情况因工艺参数的不同而不同，对工艺参数的敏感性较高，这也是有关多元羧酸的研究结果中，许多测试结果有出入的一个重要原因。

(5) 含磷催化剂

在采用多元羧酸无甲醛整理剂时，往往采用弱碱性的含磷金属盐作为催化剂。

在这些磷酸盐中，次磷酸钠的催化效果目前被认为是最好的。但次磷酸钠在温度高于 300℃时会分解生成剧毒的磷化氢。虽然 Morris 等人用热分析 FR—IR 联用的方法对一般焙烘条件下使用磷酸钠安全性进行了研究，结果表明，在一般焙烘条件下，使用次磷酸钠是安全的，但是从长远的观念来看其应用还是有一定局限性。另一方面，次磷酸钠成本高，难以大规模应用于工业生产，而且它是还原剂，会使大多数硫化染料和一部分活性染料产生色变，再加上它是含磷化合物，不易降解，是藻类的培养剂，当含磷的废水排入江河湖泊中富集后，会促进藻类植物的大量繁殖，这样就会导致水中缺氧，引起水中生物的大量死亡，破坏水质，造成环境污染，这就违背了当今染整工业的发展方向。近年来，人们试图研制各种高效催化剂以取代次磷酸钠。如在

BTCA+CA 整理液中加入柠檬酸三钠或草酸钠与甲酸钠的混合催化剂，整理后的织物用不同的活性染料染色，色变现象明显减少。Choi 等人用芳香族 N-杂环化合物、马来酸以及衣康酸的钠盐作为无磷催化剂来替代次磷酸钠，结果表明，芳香族 N-杂环化合物的催化效果比次磷酸钠好，二元羧酸的钠盐比次磷酸钠的效果略差，不过使用无磷催化剂时，BTCA 处理织物的强力损伤要小。

(6) 对织物染色性的影响

多元羧酸对织物染色性的影响是指经多元羧酸整理后织物的染色性能的变化。通常大多数织物的树脂整理都是放在染色之后进行的，但为了适应服装市场向小批量、多品种的发展趋势（如成衣染色），要求染色过程能够在免烫整理完成后进行。多元羧酸整理后的织物对染色性的影响主要表现在，多元羧酸的—COOH 与纤维素大分子链段上的—OH 的酯化反应不可能非常充分，整理后织物或多或少残余一定数量的—COOH，使纤维表面的带负电荷，从而大大降低了对纤维染料的亲和力，对直接染料、活性染料等阴离子染料产生拒染现象，用这些染料染色几乎没有可染性。虽然经多元羧酸整理后的织物对阳离子染料可染，但其湿摩擦牢度很差。目前，因为这一原因，大多数企业选择先染色后整理的工艺。如果要先整理后染色，又不影响织物的染色性能，必须在整理浴中加入适当的添加剂，以改善织物的染色性能，如用阳离子表面活性剂对织物表面进行阳离子改性，使织物表面产生正电荷，增加对阴离子染料的的吸附能力。在 CA 整理浴中加入壳聚糖，壳聚糖能改善 CA 整理织物的染色性能是因为分子中含有氨基，壳聚糖

沉淀于纱线和纤维的空隙或与纤维素纤维交联时,这些氨基使织物表面呈阳离子性,增加了对带相反电荷染料的吸附能力,同时它们还可以作为活性染料与纤维素或壳聚糖中的一OH 交联反应的内在催化剂。

从以上的分析可以看出, BTCA 虽然被认为是免烫效果最好的整理剂,但其昂贵的价格和不易获得是阻碍其工业化推广应用的主要因素。而目前针对 CA 易泛黄和水洗牢度差的研究,还没有突破性的进展。一般来说,多元羧酸要作为无甲醛整理剂,若是饱和羧酸, $-COOH$ 的数量至少 3 个,若是不饱和羧酸, $-COOH$ 的数量至少 2 个,多元羧酸分子中 $-COOH$ 与 $-COOH$ 之间至少隔开 2 个碳原子。而且,对于脂肪族多元羧酸, $-COOH$ 的位置应处于顺式位置,对于芳香族多元羧酸, $-COOH$ 的位置应处于邻位。按照这一基本原则,探求、研制新的多元羧酸和多元羧酸新的工艺方法,使其 DP 效果接近或超过 BTCA,但价格与 2D 树脂相近,将是多元羧酸作为无甲醛整理剂的主要发展方向。所以 Welch 等人建议用 BTCA 和 α -羟基羧酸混合来降低成本,用这种混合多元羧酸来处理织物,结果可以得到和 BTCA 几乎相同的免烫整理效果。混合羧酸处理织物的机理可能是 BTCA 与 α -羟基羧酸上羟基发生反应得到的结构更加复杂的多元羧酸,然后,该羧酸再与纤维素大分子发生酯化反应。同样基于这一机理, Yang 等人用聚马来酸和 CA 混合处理织物也得到了免烫效果好、耐洗牢度高的免烫织物。Choi 用不饱和二元羧酸、马来酸和衣康酸处理棉织物,加入自由基引发剂,采用定向聚合技术,得到免烫棉织物,而且强力保留率也得到了改善,尤其是曲磨牢度较好。由此可见,要使多元羧酸真正用于纺织工业的实际生产中,以取代 N-羟甲基酰胺类整理剂,还有一段很长的路要走,有关这方面的研究还将不断深入。

6.5 新型树脂整理催化体系的研制

6.5.1 树脂整理催化剂

在树脂整理时,为使交联更加充分完全,在树脂整理中通常必须加入催化剂。不同催化剂催化性能差异较大,但其应用目的都是在织物树脂整理过程中促进纤维素大分子与整理剂之间的交联,同时降低临界反应温度和缩短反应时间,从而改善织物的耐久压烫性能,提高织物的折皱回复角,改善耐磨性和强度,降低甲醛的释放量。因此选择良好的高效催化剂,对树脂整理织物性能的提高有着积极的意义。近些年来,在树脂整理领域由于能源、公害和整理效果等问题,对催化

机理和新催化剂的探索已成为较多的研究课题之一。随着树脂整理剂和整理技术的发展，人们对催化剂和催化机理的认识也逐步深化。早期，在使用脲醛、氰醛等能自身缩合的树脂时，为了防止树脂在工作液中过早缩聚，主要使用铵盐等潜酸性催化剂。1945年后，由于DMEU等反应性树脂的问世，为了提高催化效果，消除鱼腥味以及减少酸对纤维的水解等，广泛使用氯化镁和硝酸锌等金属盐催化剂。至上世纪60年代后期，为了适应PP整理和提高催化剂的效率，又研究了包括混合型催化剂在内的各种新催化体系。作为树脂整理的催化剂，以在织物树脂整理中应用最为广泛的预焙烘工艺（简称PDC工艺）为例，应具备以下的条件：

- (1) 催化剂的种类应与防皱整理剂的反应性能相适应；
- (2) 控制焙烘温度和时间，就能使防皱整理剂与纤维素进行交联反应，但焙烘条件稍有变化时，不会严重损伤纤维；
- (3) 催化剂与防皱整理剂等组成的浸轧液应有良好的稳定性；
- (4) 对其它助剂、荧光增白剂有相容性；
- (5) 对织物的染色牢度及色泽（包括白度）不会产生不良影响；
- (6) 不会使被整理织物产生化学性损伤（包括氯损）；
- (7) 本身无毒，价廉，以及对设备没有腐蚀作用。

作为树脂整理的催化剂，主要有酸类、铵盐、烷基胺盐、金属盐、羟基甲磺酸等。其中，金属盐以及以其为主的混合体系是目前几乎大多数树脂整理剂均适用的催化剂，其中氯化镁、氯化锌、硝酸锌、硫酸铝以及它们的混合体系是当今树脂整理中最重要的催化剂。虽然国内外对树脂整理催化剂的催化机理等方面进行了广泛的研究，但对新型催化体系的研究并不多，仅有的研究大都是集中在金属盐及其混合体系方面，如俄罗斯研制的低甲醛树脂整理催化体系是以金属盐（硝酸盐）作为基础，进行混合复配以增加单一金属盐（硝酸锌或硝酸铝）的催化活性，通过选配能保持催化体系高效率的混合组分的浓度，形成系列高效催化体系CK-1、CK2、CK-3和CK-4等。德国巴斯夫公司（BASF）生产的服丝平（Fixapret）系列树脂，也有着相应的配套催化剂，对于那些基于2D树脂的服丝平树脂，CodensolF-M是比较合适的催化剂；对于特殊的树脂，如服丝平NF等，可以考虑选用特殊的催化剂Condensol N。

6.5.2 新型催化体系的研制

2D 树脂及其衍生物是目前在棉及其混纺产品防皱整理加工中最为广泛应用的品种,就目前的情况来看,短期内还不可能出现革命性的和实用性的新一代防皱整理剂。解决纺织品残余甲醛的主要研究方向之一应当是研制先进的催化体系。在不改变现有加工设备和相应生产工艺的前提下,采用先进高效的催化体系可使树脂与纤维素纤维发生充分的交联,同时使织物上的残余甲醛也能够与纤维大分子发生关联。这样既可使交联效果加强,又可使织物上的残余甲醛含量明显降低。对 2D 树脂的改性可以使树脂自身所含游离甲醛的含量降低,在交联过程中所释放的甲醛量也明显降低。

2D 树脂合成过程中所采用的甲醛及乙二醛不可能完全参与反应,产品中均含有一定量的甲醛及乙二醛。虽然甲醛及乙二醛均为有效的纤维交联剂,但在常规的催化剂氯化镁的作用下难以发挥其效能,不能得以有效的利用,从而残留在所处理的纺织品上。在织物的整理加工过程中,一定量的甲醛还会从树脂分子中释放出来,以游离状态存在于织物上。这就是采用常规催化剂造成加工后织物上残余甲醛含量高的重要原因。采用混合助剂体系有效地将这些醛类加以利用,就能够减少其在织物上的残余量。

有关研究表明,甲醛可对纤维素大分子产生有效的交联,同时还会发生一系列复杂的副反应,其中包括分子内交联、聚合交联以及缩醛交联。研究发现,极少量的亚甲醚交联即可对纤维生产明显的效果,同时对纤维造成明显的强力下降。采用氯化铵,氯化铝,氯化锌作为催化剂可产生良好的效果。关于采用乙二醛作为交联剂也有很多的研究,采用硼酸或氯化铝作为催化剂可使乙二醛与纤维反应生成单缩醛及二缩醛。在采用乙二醛作为交联剂及采用氯化镁作为催化剂的条件下,只能获得中等程度的平整度效果,且织物强力下降及泛黄严重。采用硫酸铝作为催化剂可获得很高的织物回复角,同时采用二醇类化合物可明显提高织物的白度,但织物的强力损失仍高达 60%至 80%。采用 α -羟基羧酸与硫酸铝的混合物可使织物的强力损失得以明显减小。相关的研究结果表明,在以乙二醛作为交联剂的情况下,同时采用端羟基硅乳可使所整理织物的平整度得以明显提高。

最近,有关研究人员研制出了一种特效催化剂体系,此体系中的各组成及其配比可以使树脂中游离的甲醛和乙二醛以及织物整理过程中释放出的甲醛能够

有效地与纤维大分子发生交联，同时还可以使所整理织物泛黄及织物强力损失减少。各整理浴的组成在表 2 中给出：

表 16 采用 2D 树脂整理时各浸轧浴的组成

催化剂	1	2	3	4
2D 树脂	15	15	15	15
高效催化剂（美国产）（ml）	/	5	/	/
聚乙烯乳液	/	2	/	/
氯化镁（10%，ml）	15	/	15	15
柠檬酸（10%，ml）	/	/	2.5	2.5
硫酸铝（1%，ml）	/	/	10	10
乙二醇（g）	/	/	3	3
有机硅乳液（g）	/	/	1	1
水	至 200ml			

*：将氯化镁、柠檬酸、硫酸铝和乙二醇混合放置后使用。

采用常规轧-烘-焙树脂整理工艺对纯棉职务进行整理（轧余率为 100%，100℃烘干至含湿率 6%，150℃焙烘 4 分钟），整理后织物的具体测试结果在表 3 中给出：

表 17 采用 2D 树脂整理后织物有关指标的测试结果*

	1	2	3	4
干回复角（°，经+纬）	263	293	294	300
织物上残余甲醛含量（mg/kg）	226	79	42	40
织物白度**	81.8	81.8	81.7	81.8
织物强力（与高效催化剂结果相比）	高	/	高	高

*：原织物的干回复角为 180°，白度为 82.2。

由上述结果可明显看出，新型催化体系符合国际市场对织物所含甲醛量的要求，满足使用厂家对防皱性能、甲醛含量、织物强力及织物黄变的要求。

6.6 树脂整理的相关标准

测试树脂整理效果的标准主要有两部分，一部分是与织物（或服装）服用性能相关的标准，另一部分则是与树脂整理生态有关的标准，其中最重要的是有关纺织品甲醛含量的相关标准。

6.6.1 多元羧酸整理剂的反应机理

除服装所涉及的标准外，织物的抗皱性可用织物的折皱回复角(WRA)来表征。对洗可穿织物来说，国际市场一般要求折皱回复角(WRA) $\geq 250^\circ$ ，DP 等级 3~4，抗张强度损失 $\leq 40\%$ 。耐久压烫纺织品的折皱回复角(WRA)一般为 $250^\circ \sim 300^\circ$ ，DP 等级 ≥ 3.5 ，抗张强度损失 $\leq 40\%$ 。我国免烫纺织品的国家标准为 GB/T 18863-2002。该标准除对物理性能、色差、泛黄性和卫生性能的要求以外，对防缩抗皱性能的要求是经 5 次循环洗涤干燥后，外观平整度 ≥ 3.5 级 (GB/T 13769-2009 与 ISO 7768-2009 等效)；接缝外观 ≥ 3 级 (GB/T 13771-2009)；尺寸变化率 $-3\% \sim 3\%$ (GB/T 8628, GB/T 8629-2017, GB/T 8630-2013)；按照 GB/T 18863-2002 标准，耐久压烫纺织品另外还要求经 5 次循环洗涤干燥后，褶裥外观标准 > 3 级。应说明的是，经 5 次循环洗涤后，测定防缩抗皱性和耐久压烫性的方法与国际上的要求是一致的。

6.6.2 织物上残留甲醛含量的测试

关于树脂整理后织物上的释放甲醛量，现已有不少的测试方法。由于现今使用的树脂整理剂及树脂整理工艺水平的提高，释放的甲醛量已经降低，这就要求有相应的更为精密准确的测试系统和更为灵敏的测试方法。目前，织物释放甲醛的常用测定方法，是测定织物水解后释放甲醛量的总和，这种测定方法属于静态测试方法，仅能满足用户生态学的要求。实际上，由于织物贮存条件不同和使用过程的差异，有关甲醛释放量的测试方法目前研究的重点在于模拟真实的动态条件，而不是测定平衡浓度下甲醛释放量的静态方法。就纺织品生态学的内涵而言，还有生产生态学和处理生态学两个内容。以生产生态学为例，必须考虑织物在整理和成衣过程中，从织物上释放的甲醛量要符合有关劳动环境保护法规的要求。

以 DMDHEU 整理织物为例，按照 SRRC 动态室法测定不同浓度 DMDHEU 整理的织物在空气中释放的甲醛量时，当这些整理的织物经洗涤一次后，其散发到空气中

的甲醛量即降至 0.2~0.3 mg/kg, 经 5 次洗涤后, 约为 0.15 mg/kg, 以后的散发量, 基本在这个水平上。同样是用 DMDHEU 整理, 整理的工艺方法不同, 在空气中释放的甲醛量也不同, 以预焙烘法整理织物与后焙烘法的敏化织物比较, 敏化织物释放在空气中的甲醛量, 明显高于预焙烘法。即使经醚化的整理剂, 它对敏化织物提供的散发甲醛保护作用, 仍然无法与预焙烘法相比。许多研究结果表明, 即使采用 DMDHEU 整理剂并采用预烘焙工艺, 在这一工艺的烘干阶段甲醛的散发量, 比焙烘时要高得多。DMDHEU 经甲醇局部醚化 (PM-DMDHEU) 进行烷氧基团改性的位置也与散发甲醛量减少的程度有关, 经完全醚化 (FM-DMDHEU) 才能具有最低的甲醛散发量, 甚至可以使烘干阶段的甲醛量降低 90%左右。

甲醛释放量的动态测量方法是目前的主要研究热点, 但作为标准化的方法并不多。目前已经存在的有 Roberts 和 Rossano 的动态气室法、Trask-Morrell 和 Andrews 的动态法以及 Lolliell 等开发的动态法。动态法一般分为两种情况, 一种是在恒定的温度和相对湿度条件下, 通过改变空气流动的速率来测定织物上甲醛的释放量。另一种是利用计算机控制系统, 控制气流通过织物试样时的温度和湿度, 测定在任意设置的温度和湿度条件下甲醛的释放量。采用动态法收集到的含有甲醛的溶液一般采用铬变酸法 (CTA, 又称美国锡莱法) 测定甲醛含量。总而言之, 采用动态法, 特别是可改变温度和相对湿度的动态方法, 能够很好地体现温度、相对湿度 (RH)、织物类型 (结构) 以及整理剂类型 (品种) 这些自变量对织物甲醛释放量的影响。采用这种方法, 通过确定温度和湿度的影响, 建立能预测甲醛释放量的计算模型, 其测试结果和实际的预测有着良好的线性关系。如在相同的条件下, 对于脲醛树脂 (UF) 整理的织物来说, 由于相应的整理树脂水解稳定性差, 其甲醛释放量比 DMDHEU 整理的织物高 (约为 3 倍), 而且用这种整理剂整理的织物受绝对湿度影响比较大。此外, 在动态测量法中, 平纹织物由于密度低, 对气流抵抗性能要差, 其甲醛释放量比斜纹织物高 (约为 2 倍)。织物上残留甲醛的测定方法, 有分光光度法、电化学分析法、色谱法等。随着仪器分析技术的发展, 特别是各种现代化的分析仪器和联用技术如气相色谱 (GC)、高效液相色谱 (HPLC)、质谱 (MS) -GC-MS 联用、HPLC-MS 联用、SP-FIA (分光光度法-荧光指示剂吸附法) 联用等, 使得织物上残留甲醛的检验变得更为方便, 但是这些方法要求有较昂贵的仪器配置。由于分光光度法具有仪器简单易得、灵

敏高、操作方便等优点，目前已成为织物上残留甲醛的主要测试方法，这是利用甲醛的特效显色反应进行的比色分析。

光度法中，主要有乙酰丙酮法、铬变酸法、亚硫酸品红法、间苯三酚法、苯肼法以及已出现的其它一些显色体系，如酶法、MBTH 法、AHMT 法等。在这些方法中，乙酰丙酮法较其它几种方法为好，其精密度高、重现性好、稳定性强、受干扰物影响小、操作简便，目前已被许多国家采用，如 AATCC 112-2014，日本厚生省 34 号令和 GB/T 2912.1-2009 等标准都是建立在这种测试方法上的。乙酰丙酮法测试机理是基于乙酰丙酮与甲醛的显色反应，但在不同国家的测试标准中，对乙酰丙酮配制后使用时间上有较大的差别。如在日本厚生省的测试方法中规定乙酰丙酮尽量现配现用，色泽严重变黄即不得使用，而 GB/T 2912.1-2009 和 AATCC 112-2014 标准中，则规定乙酰丙酮在配制 12 小时后方能参与显色反应，试剂至少 6~8 个星期有效，每星期校正一次。乙酰丙酮的配制时间将直接影响到织物上甲醛含量的最终测试结果，这也使得在以后的测试中，应当针对出口到不同国家和地区的产品，选择相应的测试方法。另外，除乙酰丙酮使用时间不同外，在不同标准中，在试样的萃取方法以及试样的萃取时间上也存在着差别，而更主要的是在水解条件剧烈程度上的区别。萃取方法一般有两种：一是模拟织物在服用过程中汗液的萃取条件，采用液相萃取，如日本 112 法令中的方法就是这样；另一种方法是模拟织物在贮存、运输或成衣熨烫释放甲醛的条件，采用气相萃取，如 AATCC 112-2014 标准即是如此。对同一试样采用不同的萃取方法进行萃取所测得的甲醛含量不同。即使采用同一种测定方法，萃取的温度和时间不同，所测得的结果也有所不同。

总之，只有在全面了解和掌握不同标准要求及其相应的测试方法后，才能在纺织品的贸易中，除注意贸易国的甲醛限量法规、明确买家对具体纺织品类别的甲醛要求外，还应考虑测试方法的影响因素，注意按检测方法标准规定的条件进行试验，检测结果才会准确并具有可比性。8.3 整理织物上释放甲醛的限量有关织物上甲醛释放量的测试方法，特别是静态测试方法，正在世界各地被广泛地应用，但是这些方法的使用和不断完善，主要由于受不同国家和地区对整理织物上释放甲醛限量标准的影响。市场上最早出售的树脂整理织物的释放甲醛量约为 3000~5000 mg/kg，自 1965 年美国首先建立 AATCC 试验法—112 后，促使一些释

放甲醛量高的整理剂自动趋于淘汰。不久，美国又提出释放甲醛量低于 2000 mg/kg 的产品才能获准进入市场。例如，美国最大制衣厂之一的 Levi Straus 公司于 1971 年 6 月规定织物上最高释放甲醛量为 2000 mg/kg，1973 年 3 月又自动降至 1000 mg/kg。这虽不是美国官方的规定，但 Levi Straus 公司的标准为同行业所接受。1981 年 4 月该公司预感到美国职业安全与保健管理局 (OSHA) 将有更为严格要求，有可能采用消费品安全委员会 (CPSC) 的相关标准，再次将释放甲醛量降低至 500 mg/kg。因此，释放甲醛量为 250~300 mg/kg 的低甲醛树脂整理已是化学整理领域中一个热门话题。与此同时，一些有远见的化工工厂，提出要生产释放甲醛量低于 100 mg/kg 的超低甲醛整理剂 (或交联剂)。

就控制织物上释放甲醛量而言，日本通产省早在 1972 年就提出规定，采用 JISL-1041-1960 的间苯三酚法 (简称 PG 法，25℃ 萃取 1 h) 测定时，外衣类 (包括男女儿童外衣、套衫、学校制服及礼服等) 释放甲醛量低于 1000 mg/kg，中衣类 (包括女上衣、衬衫、假日服、睡衣和衬裙等) 低于 300 mg/kg，而内衣类 (包括短裤、胸罩、内衣、短袜和连裤袜等) 则要证明没有甲醛，该规定于 1975 年实行。稍后，日本厚生省组织有关方面专家，对甲醛问题作了全面而深入的研究后，于 1974 年 9 月 26 日发布法令，规定出生 24 个月以内的婴幼儿用衣料，甲醛含量的吸光度差应小于 0.05，内衣料应低于 75 mg/kg，中衣和外衣类仍按通产省的规定进行相应限制。法令规定采用 40℃ 液相萃取 1 小时，以乙酰丙酮 (Acetylacetone，又名戊二酮，简称 AA 法) 发色法进行测定。经试行一年后，于 1975 年 10 月 1 日该法律正式生效，此即日本 112 法令《家用织物含有害物质控制法令第 112 号》。随着生态纺织品的发展，许多国家制定了相应的生态纺织品标准，如国际《纺织品生态学研究检测协会》标准 (Oeko-Tex Standard 100)、我国《生态纺织品技术要求》标准 (GB/T18885-2002)。这两个标准对纺织品甲醛含量的限定是相同的，但和我国《纺织品甲醛含量的限定》标准 (GB18401-2010) 稍有不同，前者对于婴幼儿类纺织品的甲醛限定为“不可检出”，后者为 ≤ 20 mg/kg。因为一般认为现行的测试方法及仪器，对于甲醛含量 20 mg/kg 以下的检测，实际上是超出了仪器的灵敏度。在我国《生态纺织品技术要求》新标准 (GB/T18885-2009) 中，对于婴幼儿类纺织品的甲醛限定改成了 ≤ 20 mg/kg。所以，生态纺织品标准和我国纺织品甲醛含量的限定标准的实际内容是一致的。

7. 参考资料

(1) 树脂整理织物甲醛气味的测定——密封容器法 AATCC 112-1982 (2017年《中国辅料行业年鉴》)

(2) 《中华人民共和国纺织行业标准:树脂整理织物交联程度试验方法染色法(FZ/T01080-2009 代替 FZ/T01080-2000)》

(3) 中华人民共和国国家标准《纺织品、甲醛的测定第1部分:游离水解的甲醛(水萃取法)》部分:游离水解的甲醛(水萃取法)》GB/T2912.1-2009

(4) 中华人民共和国国家标准《纺织品、甲醛的测定第2部分:释放甲醛(蒸气吸收法)》部分:释放甲醛(蒸气吸收法)》GB/T2912.2-2009

(5) 中华人民共和国国家标准《生态纺织品技术要求》(GB/T 18885-2009)

(6) 国际纺织品生态学研究检测协会《Oeko-Tex Standard 100 通用及特别技术条件》

(7) 生态纺织品标签 Eco-label (2002/371/EC)

(8) 中华人民共和国国家标准《国家纺织产品基本安全技术规范》GB 18401-2010