

青岛大学学术专著出版基金资助

天然产物



在绿色纺织品生产中的应用

李群 赵昔慧 著



化学工业出版社

TSI
4018
2

青岛大学学术专著出版基金资助

天然产物



在绿色纺织品生产中的应用

李群 赵昔慧 著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书从研究和生产两个角度介绍了天然产物的基础知识、天然产物与绿色化学、绿色纺织印染工业的关系。重点介绍了绿色化学、绿色纺织品原理、天然油脂、淀粉、甲壳质、矿物、色素、香料、生物酶等的来源、提取与改性方法，列举了这些天然产物在纺织印染工艺中的应用范例。

本书既可作为纺织、印染、轻化工、精细化工、环保、生化、应用化学等专业工程技术、科研人员参考，也可作为纺织工程、染整工程、轻化工程、生物化学、应用化学等专业学生的教材或教学参考书。

图书在版编目（CIP）数据

天然产物在绿色纺织品生产中的应用/李群，赵昔慧著. —北京：化学工业出版社，2008.2

ISBN 978-7-122-02136-6

I. 天… II. ①李… ②赵… III. 天然有机化合物-应用-纺织品-无污染工艺 IV. TS1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 016550 号

责任编辑：王蔚霞

文字编辑：冯国庆

责任校对：蒋 宇

装帧设计：王晓宇

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011）

印 装：北京市彩桥印刷有限责任公司

720mm×1000mm 1/16 印张 11 $\frac{3}{4}$ 字数 231 千字 2008 年 3 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686） 售后服务：010-64518899

网 址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：35.00 元

版权所有 违者必究

目 录

第 1 章 天然产物与绿色化学

1.1 天然产物的类别	1	1.2.4 绿色化学化学反应的原子经济性	5
1.1.1 天然产物与天然产物化学	1	1.3 绿色纺织学与绿色纺织品	6
1.1.2 天然产物的常见类别	1	1.3.1 纺织品生态问题	6
1.2 绿色化学与绿色产品技术	2	1.3.2 纺织品有害物质的分类及危害	7
1.2.1 绿色化学的提出	2	1.3.3 绿色纺织品生产技术	9
1.2.2 绿色化学的内涵及原则	3	1.3.4 绿色纺织展望	18
1.2.3 绿色化学研究的内容	4		

第 2 章 淀粉与浆料

2.1 纺织浆料的发展状况	20	2.3.2 氧化淀粉	26
2.2 淀粉的制备及特性	21	2.3.3 酯化淀粉	30
2.2.1 淀粉的制备	22	2.3.4 醚化淀粉	33
2.2.2 淀粉的化学性质	22	2.3.5 接枝淀粉	36
2.3 淀粉衍生物的制备及性能	25	2.4 淀粉及其衍生物在纺织工业中的应用	37
2.3.1 酸化淀粉	26		

第 3 章 甲壳质及其衍生物在绿色纺织品生产中的应用

3.1 甲壳质和壳聚糖的来源与特性	40	3.3.2 甲壳单糖及单糖衍生物	49
3.1.1 甲壳质的来源	40	3.3.3 甲壳质(壳聚糖)的化学改性及应用	50
3.1.2 甲壳质和壳聚糖的结构	41	3.4 甲壳质纤维的制备与应用	53
3.1.3 甲壳质和壳聚糖特性	42	3.4.1 甲壳质纤维	53
3.2 甲壳质及壳聚糖的制备	44	3.4.2 高强度甲壳质类纤维的研究与开发	56
3.2.1 甲壳质的提取	44	3.4.3 DBCH 纤维	58
3.2.2 壳聚糖的制备	45	3.4.4 甲壳质类纤维应用存在的问题	59
3.3 壳聚糖衍生物的制备及应用	48		
3.3.1 甲壳寡糖	48		

3.5 甲壳质及其衍生物在绿色纺织品生产中的应用	59	3.6 甲壳质及其衍生物应用实例	63
3.5.1 印花糊料和黏合剂	59	3.6.1 甲壳质及其衍生物抗菌整理应用实例	63
3.5.2 织物染色	60	3.6.2 甲壳质及其衍生物防缩整理应用实例	68
3.5.3 织物整理	61		
3.5.4 印染废水处理	63		

第4章 天然油脂及其在纺织行业中的应用

4.1 天然油脂的来源与特点	75	4.2.2 油脂化学反应	81
4.1.1 油脂的组成和特性	75	4.3 天然油脂在纺织工业中的应用	89
4.1.2 天然油脂的来源	77	4.3.1 用油脂直接制备脂肪酰胺类纺织品后整理剂	89
4.2 天然油脂产品的加工及化学反应	80	4.3.2 其他天然油脂的应用	90
4.2.1 油脂产品的加工	80		

第5章 天然色素

5.1 天然色素概述	93	5.2.3 天然色素的精制方法	101
5.1.1 天然色素历史及发展	93	5.3 天然色素染色	103
5.1.2 天然色素的来源和分类	94	5.3.1 天然色素染色的历史发展	103
5.1.3 天然色素的特点	94	5.3.2 天然染料的种类	104
5.1.4 天然色素的稳定性	95	5.3.3 天然染料染色的优势	107
5.2 天然色素的提取	95	5.3.4 天然染料染色	109
5.2.1 天然色素传统提取方法	96		
5.2.2 天然色素现代提取方法	98		

第6章 天然香料与功能纺织品

6.1 绪论	119	6.3.1 微胶囊化的目的与意义	128
6.1.1 香料工业发展概况	119	6.3.2 香精香料微胶囊的结构	130
6.1.2 香料工业在国民经济中的作用	121	6.3.3 香精香料微胶囊制备方法	131
6.2 天然香料来源与生产	122	6.4 香精香料在纺织品上的应用	135
6.2.1 香料及其分类	122	6.4.1 纺织品芳香整理的意义	135
6.2.2 天然香料的生产	125	6.4.2 芳香纤维及纺织品的发展和现状	136
6.3 天然香料的微胶囊化技术	128		

第 7 章 生物酶在绿色纺织品加工中的应用

7.1 酶的来源与生产	140	中的作用	142
7.2 酶的特性和作用机理	140	7.3.1 酶在纤维素纤维织物染整	
7.2.1 酶的特性	140	加工中的应用	142
7.2.2 酶的作用机理	141	7.3.2 酶在蛋白纤维织物染整	
7.3 酶在绿色纺织品生产工艺		加工中的应用	146

第 8 章 天然矿物在绿色纺织品加工中的应用

8.1 负离子发生材料	147	实例	151
8.1.1 释放负离子的天然矿石	147	8.2 有色天然矿物	153
8.1.2 负离子与健康	147	8.2.1 主要有色矿石及其化学	
8.1.3 负离子的发生机理与		组成	153
保健机理	148	8.2.2 矿物色素染色机理	154
8.1.4 负离子在纺织品上的应用		8.2.3 天然矿物色素染棉绒类	
情况	149	织物	154
8.1.5 负离子在纺织品上的应用			

第 9 章 其他天然产物在绿色纺织品加工中的应用

9.1 蜡及其在纺织工业中的		9.3.1 明胶的组成与性质	168
应用	156	9.3.2 明胶的制取	169
9.1.1 蜡的来源与性质	156	9.3.3 明胶在纺织染整中的	
9.1.2 蜡在纺织印染中的应用	157	作用	170
9.2 海藻胶及其在纺织工业中的		9.4 天然保湿剂及其在纺织品整理中	
应用	163	的应用	171
9.2.1 海藻酸的来源与提取	163	9.4.1 吡咯烷酮羧酸钠	171
9.2.2 海藻酸的性质	165	9.4.2 透明质酸	174
9.2.3 海藻胶在纺织工业中的		9.4.3 蚕丝粉	175
应用	166	9.4.4 鲨烯	175
9.3 明胶及其在纺织工业中的		9.4.5 芦荟	175
应用	168		

第1章 天然产物与绿色化学

1.1 天然产物的类别

1.1.1 天然产物与天然产物化学

天然产物，是指物质组成的基本单位——化合物分子是由动物、植物、微生物所合成，或者是自然界所固有物质，如矿物等。应当指出，若此类化合物能经人工合成，仍应视作天然产物。

天然产物化学是研究动物、植物、昆虫、海洋生物及微生物代谢产物化学成分的学科，它甚至包括人与动物体内许多内源性成分的化学研究，它是在分子水平上揭示自然奥秘的重要学科，与人类的生存、健康和发展息息相关。

天然产物化学的主要研究内容一般包括天然产物的提取、分离、结构剖析和全合成等。天然产物由于同自然界或生物界具有相容性和友好性，所以研究天然产物对开发包括绿色纺织品在内的绿色产品具有重要的意义。

1.1.2 天然产物的常见类别

天然产物虽然有各种各样的独特功能，但主要由C、H、O、N四种元素组成。这四种元素构成了自然界极为繁多复杂的化合物，它们在分子结构上千差万别，大致可分为以下几类。

① 天然树脂 包括松香、紫胶、生漆等。广泛应用于造纸、涂料、油墨、橡胶、合成树脂、黏合剂、医药、食品、化妆品等行业中。

② 天然精油 天然精油商业上称芳香油，是采用蒸馏、浸提、压榨以及吸附等物理方法从芳香植物或熟制工艺中提取出来的具有香气的油状物质。它是生产高级香料、香精的重要半成品，又是医药、日用化工、轻工业、冶金等工业的重要原料，与人们日常生活息息相关。常见的有：松节油、柠檬油、薰衣草油、檀香木油、茴香油、樟脑油、丁香叶油等。

③ 油脂 油是常温条件下呈液态的三酸甘油酯。脂是在相同条件下呈固态的三酸甘油酯，由于常温条件的低温和高温之间的温差有 $30\sim40^{\circ}\text{C}$ ，因此同一油脂在常温下有时以液体存在，有时则以固态存在，所以习惯上对油和脂不作严格的区别，统称油脂。

④ 天然色素 传统天然色素的来源非常广泛，包括植物色素、动物色素和微生物色素。由于很多的蔬菜、水果和香辛料都具有种类繁多的天然色素，因此植物

色素是天然色素的主要来源。尽管随着合成色素的发展，其重要性有所下降，但随着人们环保意识的加强，绿色产品的兴起，天然色素的研究开发重新得到人们的重视。

⑤ 天然高分子 天然高分子是指自然界和生物界存在的高分子化合物。它的来源广泛，包括：来自生物细胞中的核酸、蛋白质，存在于植物体和生物体的聚多糖，称为植物胶泥的木质素，弹性材料的橡胶类物质；有生物催化剂之称的生物酶等。

⑥ 天然药物 天然药物是指具有防病治病功效、来源于自然界或生物界的某种药物成分，由于中国有应用和研究天然药物的悠久历史，故有“中药”之称。天然药物的资源非常丰富，种类有1万多种。一种天然有效成分从分离、纯化，到确定结构、人工合成，往往需要很长时间。近代，由于各种色谱技术和波谱技术的进步以及先进分离分析设备、新材料、新试剂、新技术的广泛应用，使天然药物的研究进入一个新的阶段。

⑦ 海洋天然产物 海洋天然产物是指从海洋生物中分离出来的初级或次级代谢物质，通常具有某种特殊功能。在约占地球70%面积的海洋中，蕴藏着丰富的海洋生物资源。目前已出现大量涉及药学、食品、化妆品、酶制剂、核生物工具药等方面的海洋天然产物专利产品。人们对海藻多糖、甲壳素、鱼肝油、藻胆蛋白、鲨鱼软骨素和深海鱼油等一大批海洋生物制品的研究越来越多，应用领域亦越来越广泛。

1.2 绿色化学与绿色产品技术

1.2.1 绿色化学的提出

自20世纪初以来，世界人口的急剧增长、全球资源的掠夺性开发和伴随工业化的发展而产生的大量“三废”排放，已经对人类的生存环境造成了破坏。有资料表明，目前人类疾病的70%~90%都与环境有关。人们在发展经济的同时，也在为人类自身的生存和发展埋下无数的隐患。由于环境的污染和生态平衡的失调，给人类的生存和健康造成威胁的无数事实，已经使人们越来越认识到环境保护的重要性。

1968年3月，美国国际开发署署长在国际开发年会上发表的“绿色革命——成就与担忧”的演讲中首先提出了“绿色革命”的概念。目前，“绿色”成了少污染或无污染的代名词，绿色化学、绿色食品、绿色农产品、绿色建筑、绿色纤维和绿色纺织品等纷纷提出，并在全球逐渐形成了一股“绿色概念”和“绿色消费”浪潮。

绿色化学诞生于20世纪90年代。1990年，美国颁布了污染防治法案，将污染防治确定为美国的国策，绿色化学在这一背景下应运而生。绿色化学的目标是改变现有化学化工生产的技术路线，实现从“先污染，后治理”向“从源头上根除污

染”的转变。绿色化学是人们认识到传统化学的不足而产生的一门新学科。传统化学概念似乎总和环境污染联系在一起，它在通过化学过程得到产品的同时，从化学过程对环境的影响方面则考虑较少；它着眼于污染后的治理而不是污染前的预防。而绿色化学是对传统化学和化学工业的革命，是以生态环境意识为指导，研究对环境没有（或尽可能小的）副作用、在技术上和经济上可行的化学品和化学过程，所以绿色化学又称环境无害化学或清洁化学。具体讲，绿色化学就是用化学原理和方法来减少或消除对生态环境有害的原料、催化剂、溶剂、试剂、副产物等的新兴科学，是从源头上阻止环境污染的化学。

纺织品的生产与化学工艺密切相关，所以，绿色纺织品就是在绿色化学概念下催生出来的新概念。

1.2.2 绿色化学的内涵及原则

绿色化学是指利用一系列原理来降低或消除在化工产品的设计、生产及应用中有害物质的使用和产生，是用来解决世界上最基本的环境问题之一——污染问题的一种办法。

绿色化学的目标是研究和寻找能充分利用的无毒害原材料，最大程度地节约能源，在各环节都实现净化和无污染的反应途径。要求整个过程为零排放和零污染，具体内涵体现在 5 个“R”上。

① 减量 (reduction) “减量”是从节省资源、减少污染角度提出的，包括两层意思：一是减少资源用量，在保证产量的情况下如何减少用量，有效途径之一是提高转化率，减少损失率；二是减少“三废”排放量，主要是减少废水、废气及废渣（副产物）排放量，特别是排放废水量必须降低到一定标准以下。

② 拒用 (rejection) 拒绝使用是杜绝污染的最根本办法，它是指对一些无法替代，又无法回收、再生和重复使用的药品原料，拒绝在化学反应过程中使用。

③ 回收 (recycling) 回收可以有效实现“节省资源、减少污染和降低成本”的要求，回收包括：回收未反应的原料，回收副产物（含“三废”），回收助溶剂、催化剂和稳定剂等非反应试剂。化学工业生产中的循环操作程序就是一种常见的回收方式。

④ 再生 (regeneration) 再生是变废为宝、节省资源能源、减少污染的有效途径。它要求化工产品生产在它设计的开始，就应考虑到有关原材料的再生利用，特别是高分子材料的再生显得尤为重要。

⑤ 重复使用 (reuse) 重复使用不仅是降低成本的需要，也是减废的需要。诸如化学工业过程中的催化剂、载体等，从一开始就应该考虑有重复使用的设计。

绿色化学是一门属于国际前沿的新兴交叉学科，它吸收了当代物理、生物、材料、信息等学科的最新理论和技术。绿色化学以“绿色意识”为指导，把化学知识、化学技术和化学方法应用于所有的化学品与化学过程，以减少直到消除对人类

健康和对环境有害的反应原料的使用、反应过程的利用、反应产物的生产和使用、反应溶剂的使用，尽可能不生成副产物，更加充分地利用资源，以适应可持续发展的需要。

因此，从环保角度看，绿色化学的着眼点在于不再使用有毒有害原料，不再产生废物，从源头上消除污染，不再需要废物处理技术；从经济观点看，绿色化学要求合理利用资源，尽量节约能源，降低生产成本，实现可持续发展；从科学观点看，绿色化学是对传统化学的挑战，是传统化学思维方式的更新和发展。绿色化学的最大特点在于它是在源头的始端，就采用实现污染预防的科学手段，因而过程和终端均为零排放或零污染。它研究污染的根源——污染的本质在哪里，它不是去对终端或过程污染进行控制或进行处理。显然，绿色化学要求工艺过程中的副作用尽可能地小，它是一种理念，是人们应该倾力追求的目标。

绿色化学概念中包含以下 12 项原则。

- ① 防止废物的产生优于在其生成后再进行处理或清理。
- ② 合成方法应被设计成能把反应过程中所用的所有材料尽可能多地转化到最终产物中。
- ③ 只要可行，合成方法应被设计成能使用和产生对人类健康和环境无毒性或很低毒性的物质。
- ④ 化工产品应被设计成既保留功效，又降低毒性。
- ⑤ 应尽可能避免使用辅助性物质（如溶剂、分离剂等），如用时应是无毒的。
- ⑥ 应认识到能源消耗对环境和经济的影响，并须尽量少地使用能源。合成应在常温和常压下进行。
- ⑦ 只要技术和经济上可行，原料或反应底物应是可再生的而不是将耗竭的。
- ⑧ 应尽可能避免不必要的衍生化（阻断基团、保护/脱保护、物理和化学过程的暂时的修饰）。
- ⑨ 高选择性催化性试剂优于化学计量试剂。
- ⑩ 化工产品应被设计成在完成使命后，在环境中久留并降解为无毒的物质。
- ⑪ 分析方法须进一步发展，以使在有害物质的生成前能够进行即时的和在线的跟踪及控制。
- ⑫ 在化学转换过程中，所用的物质和物质的形态应尽可能地降低发生化学事故的可能性，包括：泄漏、爆炸和火灾。

这 12 条原则目前为国际化学界所公认，它也反映了近年来在绿色化学领域中所开展的多方面的研究工作内容，同时也指明了未来发展绿色化学的研究方向。

显然，纺织工业若借鉴绿色化学的这些原则和要点，对实现纺织品的绿色化会大有裨益。

1.2.3 绿色化学研究的内容

绿色化学研究的内容有很多，主要包括以下几个方面。

(1) 化学反应原料绿色化

传统化学反应很多是采用不可再生资源，如石油、煤或者是对环境有害的物质（如氢氰酸、光气、苯、甲苯、硫酸二甲酯等）作原料，而绿色化学则致力于采用无毒、无害原料和以再生资源作原料替代有毒的、对环境有害的原料来生产化学品。

(2) 化学反应的绿色化

设计或重新探索对人类健康和生存环境更安全的目标物质是绿色化学的关键，它是利用化学构成关系和分子改性以达到效能和毒性之间的最佳平衡。为此，不仅要重视新化合物的设计，同时还要求对现有的多种化工产品重新评价和设计。例如，联苯胺是很好的染料中间体，但有极强的致癌性，已被很多国家禁用，对其分子结构加以改造，变为 2,2-二乙基联苯胺后，既保持了染料的功能，又消除了致癌性。

在大多数有机合成中，反应介质常用挥发性的有机溶剂，但是这些溶剂对环境有不利的影响。因而，在有机合成设计时用无毒无害的物质代替挥发性有机化合物作溶剂是十分有必要的，这也是绿色化学研究的重要方向。在有机合成反应中，如以水或以超临界 CO_2 为介质的研究，近年来有很大的进展。

另外，改变化学合成的方式无疑是绿色技术的重要组成部分。如采用近年来发展起来的一釜多步反应和一釜多组分反应就是一类绿色化学反应方式。

(3) 催化剂的绿色化

许多化学反应中催化剂是必不可少的，而传统化学反应中催化剂是一些酸、碱或含重金属的催化剂。它们的排放会对环境造成巨大的污染。应该寻找对环境无害的绿色催化剂取代那些对环境有害的催化剂，例如各种生物酶的催化剂。

(4) 产品的绿色化

绿色化学要求人们生产的产品是绿色的，不应对环境造成损害，使一个化合物完全无毒且效果好几乎是做不到的，在某种意义上讲，求得化合物的有效性和毒性最佳平衡是合成化学史上最困难、最富挑战性的任务之一。如生产的制冷剂不应对大气臭氧层造成破坏，生产的塑料应该是能降解的绿色塑料，生产的农药应该是低残毒的绿色农药。

绿色纺织品的研究内容可以借鉴绿色化学的思路，通过原料绿色化实现产品绿色化。

1.2.4 绿色化学化学反应的原子经济性

过去，化学家们关心的是化学反应的高选择性、高产率和速率，而常常忽视反应物分子中原子的有效利用率问题，因此化工生产中总要产生大量的“三废”物质，给整个生态环境造成了非常严重的影响。

1991 年美国著名有机化学家 Trost 提出了原子经济性概念，认为高效的合成

反应应最大限度地利用原料分子的每一个原子，使之结合到目标分子中，理想的原子经济反应是原料分子中的原子全部转变为产物，因而也就不生成副产物，实现废物的零排放。原子经济性用原子利用率来衡量。

$$\text{原子利用率} = \frac{\text{目标产物的分子量}}{\text{反应物质的原子量之和}} \times 100\%$$

原子利用率越高，反应产生的废弃物越少，对环境造成的污染也越少。

在寻找安全有效的合成路线时，在其每一步均利用原子经济的化学反应，则这一合成路线必然也是原子经济的，但由于化学反应本身受到化学原理的制约，大多数情况下要在一条合成路线中达到每一步都是原子经济的确有困难。因此，要对合成路线进行全面的分析，通过合成路线中各步的整合，达到最终整条合成路线的原子经济性。因此，绿色化学的实施是渐进递增式的，每一个渐进式的改进的总和才能保证得到一个理想的全过程。

纺织品的制作过程显然也学要这样的理念，在每一步工序都实现原料的最大利用率，以使纺织品的生产符合原子经济的理念。

1.3 绿色纺织学与绿色纺织品

绿色纺织学又可称为生态纺织学，迄今为止，尚无绿色纺织学这一明确的学科分类，但在人们围绕纺织生态问题而展开的一系列研究中，纺织生态学正逐渐成为一个完整的体系而成为人们共识。从完整的概念上讲，纺织生态学应包括纺织品生产生态学、纺织品消费生态学和废弃纺织品处理生态学三个方面。

1.3.1 纺织品生态问题

纺织品的生产与消费过程可分为三个方面。

① 纺织纤维的生产与加工 天然纤维利用自然界中可再生资源进行循环生产，对自然环境不会产生毁灭性的影响。化学纤维往往利用石油、煤炭等不可再生资源进行生产，对自然环境的破坏非常巨大，但人们目前又不能完全离开它，因此，这一影响还将长期存在。在纺织品的加工过程中，除了上浆工艺外，纺织纤维的纺纱、织造等过程对自然环境的影响不大，但是，纺织加工过程中对生产工人身体健康的影响应该引起人们足够的重视，如严重的噪声和大量短纤维尘埃的存在会产生相关的职业病。

② 染整加工 染整加工是纺织品生产过程中生态问题最多的环节，这一过程中使用大量的染料、助剂和化学品不仅对消费者和生产者的身体造成一定的伤害，而且染整加工过程产生大量的污染废水对自然生态环境的影响是巨大的。

③ 纺织品消费过程 纺织品消费过程的生态问题主要集中在消费者将纺织品废弃后所造成的环境污染。随着人们生活水平的不断提高，废弃纺织品引起的环境

污染问题将更加严重。

1.3.2 纺织品有害物质的分类及危害

纺织品涉及对人体有害的物质很多，目前公认的纺织品上对人体有害的物质可分成以下几类。

(1) 致癌和过敏性物质

致癌物质是指接触后会使人体或动物体引起肿瘤或癌变的物质。在纺织品中含有的致癌物质主要是一些染料、助剂和一些被怀疑有致癌性的物质。染料产生致癌性的原因很复杂，可能是由于染料在某种条件下裂解产生具有致癌作用的化学物质，如某些偶氮染料在还原条件下会分解生成致癌芳香胺，而芳香胺就是强致癌性物质；另一种情况是染料本身直接与人体或动物体接触引起癌变，如 C. I. 碱性红 9, C. I. 直接蓝 6, C. I. 分散黄 3 等。

在纺织品上常见的其他致癌物还有甲醛、多溴联苯等。甲醛是一种有毒物质，对人的呼吸道和皮肤有强烈的刺激作用。已经发现高浓度的甲醛会诱发老鼠鼻癌。一些国家早已限制化妆品和纺织品中的甲醛含量。生态纺织品标准对甲醛作了严格的限量，根据纺织品与皮肤接触程度和婴幼儿服装要求，规定了各种限量。纺织品中的甲醛是指游离的和可释放的甲醛，它来源也是多方面的。例如织造上浆中的上浆剂（作防腐剂）；染色加工的固色剂，特别是直接和活性染料染色后，为了提高湿牢度，所用的一些固色剂是含甲醛或会释放甲醛；染色和印花，特别是涂料印花的交联剂和一些涂料印花用的黏合剂，也会放出甲醛。甲醛最主要的来源是耐久定形整理用的树脂，一些树脂中含有的游离甲醛量非常高。除了上述一些整理剂含有甲醛外，由甲醛制得的加工剂还有许多，如防水剂、柔软剂、阻燃剂、分散剂等，它们也都会使纺织品含有游离的或可释放的甲醛。对绿色纺织品来说，应该禁止应用含甲醛的化学品，特别是甲醛含量高的树脂和交联剂等化学品。

过敏物质是一些会对人体或动物的皮肤、呼吸器官等起作用，使之发生过敏反应的物质。人体接触过敏物质后，皮肤会出现红肿等不同程度的反应，严重的会引起呼吸衰竭，甚至死亡。纺织品中的过敏物质主要是一些染料，目前国际上已经公认的过敏性染料有 26 种，其中 25 种为分散染料，1 种为酸性染料。分散染料的过敏性可能与它们不溶于水、具有脂溶性有关，也就是说它们可能更容易被人体皮肤所吸收。

(2) 环境荷尔蒙

环境荷尔蒙又称为环境激素，是一类对人类健康和生态环境极其有害的物质，也称为内分泌扰乱物质。它们会扰乱人类和动物的内分泌与发育过程，使这些生物的繁殖能力、出生性别比例和遗传等发生异常，因此已引起广泛的关注。由于环境和荷尔蒙的严重危害性，在国际染料、助剂、纺织品市场上开始逐渐限制制造和出售这些化学物质。

① 氯代有机物 涤纶染色中常用的一些分散染料染色载体和在纺织工业中常用的氯代苯酚和多氯联苯等都属于此类。如五氯苯酚和四氯苯酚是纺织品、皮革常用的防腐剂，在纺织品生产过程中添加在上浆液和印花浆中作防腐剂和杀菌剂；多氯联苯则常用作阻燃剂和抗静电剂。另外，在涤纶染色工艺中应尽量采用高温高压或热溶染色法，避免使用载体染色法。由于生产条件限制不得不采用载体染色法时，应当选择一些无毒的载体，尽量避免使用氯代有机载体。

② 增塑剂 已经确定的属于环境和荷尔蒙的增塑剂有：邻苯二甲酸二异壬酯、邻苯二甲酸二正辛酯、邻苯二甲酸二正丁酯等。儿童接触到这些物质后，会影响正常发育。

③ 杀虫剂 棉花在生长时，经常要施加杀虫剂消除虫害，有的还要施加除草剂等农用化学品。棉花成熟后，这些化学品会残留在纤维内，而这些化学品中有许多是对人体有害的。不过，在一般条件下，杀虫剂与纤维接触机会不多，污染的可能性相对较小，即使杀虫剂残留在纤维中，在染整加工过程中，通过精练、漂白和洗涤也能去除。但是，对于那些施加大量杀虫剂，特别是在棉铃开裂后还施加杀虫剂的棉花，制成织物精练不充分时，纺织品中还是有可能残留杀虫剂。所以说为了获得生态纺织品，不仅纺织染整时要充分去除杀虫剂等有害物质，而且农业工作者在种植棉花时，也要选用无污染或容易降解的农药，最好少用甚至不用农药，采用生物工程控制虫害。

④ 重金属 纺织品上残留的重金属与人体接触，一旦被人体吸收，则会在肝脏、骨骼、肾脏、心脏及脑中蓄积。当蓄积到一定程度后，便会对健康造成巨大伤害。常见的重金属有砷、铅、镉、钴、铜、镍、汞等。曾有报道，我国某企业出口到欧盟的服装因铅含量超标，被就地销毁，导致外商索赔，使企业破产。

(3) 其他有害物质

纺织品上其他的有害物质包括不合适的 pH 值、气味、易挥发物质、表面活性剂等。

绿色纺织品的 pH 值应控制在对人体无害的范围，酸性和碱性太强对人体都不利。纺织品的酸碱性虽然与纤维、纺织加工都有关系，但最主要还是决定于染整加工。在染整加工时，纺织品经常在酸性或碱性溶液中处理，一些纤维还会发生吸酸或吸碱。所以染整加工后的洗涤与纺织品的 pH 值有密切关系。纺织品在染整加工后必须充分洗涤，使纺织品萃取液的 pH 值达到规定的范围。如对羊毛和蚕丝纺织品来说，按 ISO 3071 法测定的 pH 值应分别在 4.8~7.5 和 4.0~7.5 范围内，因为此范围的 pH 值对人体是无害的。

气味是通过人的嗅觉系统给人以感觉的，不同的人对气味的感觉也不一样。愉快、清新的气味会使人精神振奋，刺激、难闻的怪味会严重影响人的身心健康。纺织品具有异味的原因很复杂，如发霉变质、使用了不良加工助剂和工艺等。另外，一些易挥发物质也会产生一些奇特气味，也应控制其用量或限制使用。最为突出的

是涂料印花后，织物上残留的火油气味是不允许的；又如树脂整理的纺织品产生的鱼腥气味；一些涂层织物的溶剂气味，还包括某些功能整理后的刺激性香味等特气味均要加以限制，否则有害健康。

染整加工要应用种类繁多的表面活性剂，目前对表面活性剂的应用虽然还没有公认的限制标准，但已发现一些表面活性剂的毒性仍然较强。一般来说，阳离子表面活性剂的毒性比阴离子表面活性剂大得多，而非离子表面活性剂毒性最小。不过，即使非离子表面活性剂，如烷基酚聚氧乙烯类，也有较强的毒性，特别是它的降解物烷基酚有较强的毒性。表面活性剂中往往还含有未反应的原料或副产物，它们的毒性甚至比表面活性剂本身更大。所以应用纯度低的表面活性剂的毒性会更大些。表面活性剂的水溶性较好，用量也不会太高，故染整加工后只要充分的洗涤，不会引起对人体危害。但是一些不合理的加工工艺也有可能生产出有害的纺织品。另一方面，应用有公害的表面活性剂，即使充分洗涤，虽无碍于纺织品，但排放的污水，还是会污染环境，所以应限制应用。

总之，纺织品现有加工过程中涉及的对人和环境有害物质很多，如何消除危害是目前科技工作者和业内人士正在积极探索的热门课题。借鉴绿色化学的理念，努力采用天然产物是解决这些问题的重要途径之一。

1.3.3 绿色纺织品生产技术

绿色纺织品生产技术或途径可以较多，但选择天然产物作为绿色纺织品制作过程中的原料是最直接、最有效的途径。

1.3.3.1 选择绿色纤维原料

纤维是组成纺织品的基本元素，最终产品是否符合绿色纺织品要求，与所使用的纤维原料有很大关系。新型的绿色纤维原料有以下几类。

(1) 天然彩色棉

天然彩色棉是一种与生俱有的天然色彩的棉花。彩色棉纤维在纺纱、织布、制衣过程中无需染色或使用漂白剂，也无需煮练等工艺处理，织物上没有任何化学残留物质，不仅降低了生产成本，更重要的是避免了加工时对水资源的污染和穿着时染料等有害化学残留物对人体的危害，在工业上实现了纺纱、织布和成衣“无过程污染”的加工，从种植到加工全过程“零污染”，整个过程既不污染环境，也不被环境所污染。

天然彩色棉花是一个老课题，在前苏联、美国、秘鲁、法国、巴西、澳大利亚、英国先后都有所种植，只是由于那时种植的彩棉产量低，成熟度差，纤维强度低，可纺性差，色泽不鲜，一直未取得突破性的进展。1982年美国南部地区研究中心经过改良品种的研制，发展到现在已有50万亩多的彩棉种植，每亩(1亩=666.7m²，下同)产量达70~90kg，由彩棉制成的服装已面向欧洲、日本和美国市场，产品大受欢迎，美国还因此受到联合国环境署的嘉奖。我国现在是继美国之后

的第二个天然彩色棉种植大国。我国在引进彩棉种子的基础上，经过研究，实现了绿色种植，在工业上实现了纺纱、织布和成衣的“无过程污染”的加工生产，人们现在所培育的彩色棉花，主要的物理性能如单纤细度、强度、伸长率等，已和白棉相近。总之，天然彩色棉系列纺织品面向的是有现代意识的新一代，提倡的是一种人与大自然的和谐一体的感觉，让人联想到高品质、现代化的令人安心的生活方式。

(2) 甲壳素纤维

甲壳素是一种天然有机高分子多糖，广泛分布于自然界甲壳纲动物虾、蟹的甲壳、昆虫的甲壳、某些真菌和植物的细胞壁中。甲壳素纤维就是将甲壳素溶于溶剂中，经过纺丝、凝固、后处理制成的。甲壳素纤维具有优良的吸湿和透气性能，穿着十分舒适。还具有优良的抗菌性活性，对大肠杆菌、枯草杆菌、乳酸杆菌等常见菌种具有很好的抑菌作用。甲壳素纤维可以被甲壳素酶、壳聚糖酶、溶菌酶、蜗牛酶等生物降解，酶解的最终产物是氨基葡萄糖，完全没有毒性。甲壳素及其衍生物在自然界中分解很快，在活性污泥中的分解速率比合成高分子材料高 10 倍，比淀粉高 2 倍，因此不会像合成高分子材料那样对环境造成污染。

(3) 聚乳酸纤维

聚乳酸（PLA）纤维是 20 世纪 90 年代初期由日本岛津公司和钟纺公司联合开发成功的。其采用可再生的玉米、小麦等淀粉原料经发酵转化成乳酸，然后经聚合、纺丝而成。聚乳酸纤维制成的面料，触摸时有舒适的肌肤接触感和手感，还具有真丝般的光泽。与其他生物降解型纤维相比，在透明度、强度、弹性、熔点和耐热性方面要高出一筹，可以广泛应用于运动衣、医疗卫生用品、农用薄膜等材料。聚乳酸纤维制品废弃后，在土壤或水中微生物的作用下可分解成二氧化碳和水。形成的二氧化碳和水在光合作用下，又会重新转变成为淀粉的起始原料，因此完全可将其归入绿色纤维行列。

(4) 蜘蛛丝

杜邦公司运用生物工程和基因技术在研究开发人造蜘蛛丝蛋白质，仿制出的蜘蛛丝强而轻、有韧性，细度为蚕丝的 1/10，强力高达相同细度钢丝 5~10 倍。加拿大科学家还试用蜘蛛丝的基因 DNA，植入羊的体内，羊奶里就含有蜘蛛蛋白，经提炼后现已纺出蜘蛛丝。

(5) 溶剂法纤维素纤维 (Lyocell)

纤维素直接溶解在氧化甲基吗啉的溶剂中抽丝，生产过程无污染，纤维具有真丝的外观，涤纶的强力，棉的舒适性，生物可降解，原料可以是速生木材或棉短绒。在美国、英国和奥地利已工业化，年产 10 余万吨，这种方法的发展，有可能取代黏胶纤维。

(6) 可降解合成纤维

目前大多数合成纤维都不具备生物降解性能，对环境造成极大危害。对于常规

的非生物降解型合成纤维材料，目前采用两种方法来进行改性，使其具有可降解性。一种方法是将淀粉与高分子材料共混熔融纺丝；另一种则是在高分子材料中加入光降解剂和辅助助剂。淀粉改性高分子合成纤维制成的纺织品废弃后，自然界中的微生物会将其中的淀粉作为食源，为其代谢提供所需的能量和细胞生长所需的碳，这种纤维生物降解后，高分子链本身并未受到彻底破坏，只是从形态上转化成碎屑和粉末。因而，其残留物仍是一种生物不可分解的二次污染物，这个问题至今仍未彻底解决，但其对生态环境的改善仍具有十分积极的意义。光降解纤维是通过在纤维中加入光降解剂和助光降解剂而制成的。通常，光降解剂和助光降解剂是有一定碳链长度的小分子有机化合物。纤维加入光降解剂后，在紫外光的作用下发生催化氧化降解，使大分子链断裂成小分子化合物。助光降解剂的作用，是为了防止高分子在降解过程中产生的自由基相互作用，而使分子间发生交联。但是，由于对紫外光的敏感、光降解纤维的使用和贮存受到很大的局限，如何找到最佳平衡点，正是目前科学家们努力的工作目标。另外，兼具两者长处的具有生物降解和光降解两重性能的双降解高分子材料已经问世。

1.3.3.2 发展绿色前处理技术

纺织品在染色、印花和整理之前都需要经过前处理加工。无论是棉、麻、羊毛和蚕丝，或是人造及合成纤维坯布（或其他未经染整加工的纺织品）都含有大量的杂质。例如棉坯布不仅含有天然杂质果胶、色素等，还含有浆纱用的浆料、杀虫剂、重金属污染物等；合成纤维纺织品则含有纺丝油剂、助剂以及其他污染物。所以前处理加工不仅耗水多，而且污水含杂量也高，为了去除净这些杂质还需用大量的碱剂、漂白剂及有关助剂。前处理加工另一特点是加工工序复杂，耗能高。针对上述问题，近年来开发了一些绿色前处理工艺和前处理助剂。

（1）低碱前处理

常规棉织物精练，在退浆和煮练时都需用碱，特别是煮练需用较多的烧碱，使污水含碱量增高，不利于废水处理。目前采用高效精练剂和适当提高精练温度，可以大大降低烧碱浓度。

（2）生物酶前处理

生物酶在染整前处理过程中的应用，是近年来的重要突破之一。虽然目前生物酶前处理工艺还处于研究开发阶段，不能完全代替传统工艺，但它已经开始展现出广阔而诱人的应用前景。生物酶应用于染整工业最早是从织物退浆开始的。应用于染整工业退浆的淀粉酶主要有 α -淀粉酶、 β -淀粉酶等，一般使用温度为50~70℃，pH值在6~7左右。目前用于退浆的淀粉酶主要向高温高效方向发展，高温淀粉酶不仅可以提高退降效率，而且可以同时去除混合浆料中的PVA等化学浆料，简化工艺流程，减少污水排放。

生物酶精练近年来发展很快，应用于棉织物精练加工的生物酶主要是果胶酶、脂肪酶和纤维素酶等。应用生物酶精练可以明显减少精练污水的毒性，但由于精练