

环保材料生产及应用丛书

绿色纤维和

生态纺织新技术

朱美芳 许文菊 编著



化学工业出版社

环境·能源出版中心

环保材料生产及应用丛书

绿色纤维和生态纺织新技术

朱美芳 许文菊 编著



化学工业出版社
环境·能源出版中心

· 北 京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

绿色纤维和生态纺织新技术/朱美芳, 许文菊编著.
北京: 化学工业出版社, 2005. 7
(环保材料生产及应用丛书)
ISBN 7-5025-7499-9

I. 绿… II. ①朱…②许… III. 纺织工业-无污染
工艺 IV. TS107

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 086741 号

环保材料生产及应用丛书
绿色纤维和生态纺织新技术
朱美芳 许文菊 编著
责任编辑: 刘俊之 王秀鸾
文字编辑: 咎景岩
责任校对: 郑捷
封面设计: 潘峰

*

化学工业出版社 出版发行
环境·能源出版中心
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)
购书咨询: (010)64982530
(010)64918013
购书传真: (010)64982630
<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销
北京市兴顺印刷厂印装
开本 850mm×1168mm 1/32 印张 6 1/4 字数 161 千字
2005 年 9 月第 1 版 2005 年 9 月北京第 1 次印刷
ISBN 7-5025-7499-9
定 价: 18.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

出版者的话

材料是社会技术进步的物质基础与先导，现代高技术的发展更是紧密依赖于新材料的发展。

《环保材料生产及应用丛书》全面介绍了近年来我国环保材料，尤其是近年依据环保理念开发的先进材料的理论、生产、应用以及对于传统意义上的材料在节能、资源充分利用、绿色、生态化等意义上的改进和推广。

《环保材料生产及应用丛书》对于研究人员、工程技术人员、材料使用者有一定的参考、指导作用，也可为新产品开发和建厂提供帮助和有用线索。

《环保材料生产及应用丛书》在编写过程中力求突出以下特点：

(1) 先进性 把握环保与材料技术的前沿，从各方面介绍环保材料的理论、开发、生产、加工和应用，对于环保材料的生产应用具有指导作用；

(2) 实用性 对于各种材料及技术突出介绍其实用性内容，注重与生产、应用实际结合，突出科研成果的生产力转化；

(3) 全面性 材料涉及方方面面，不同领域，包括各种结构和功能材料如纺织、光学、生物医学、过滤、能源、印刷书写、造纸等，对我国的经济建设和可持续发展有重要的现实意义；

(4) 科学性 各作者均为其领域的专家，撰写的内容均为自己工作的多年积累，可信而实用价值高。

《环保材料生产及应用丛书》将陆续出版，希广大读者提出宝贵意见和建议，以利于丛书不断完善。

2003.6.

序

纵观人类文明的发展史，与环境问题密切相关。曾经辉煌一时的农业文明和工业文明，均是以污染环境和浪费资源为代价的，因此分别被称为“黄色文明”和“黑色文明”。

20 世纪中叶，人类在环境问题上开始觉醒，认识到文明建设的发展要与自然界生态环境的发展和谐统一。特别是 1992 年，100 多个国家的首脑通过了《里约宣言》，承诺把走可持续发展作为国际社会的未来长期共同发展战略。它标志着人类文明开始向被称为“绿色文明”的生态经济文明发展。

我国是纺织大国，纺织工业在世界上具有举足轻重的地位。特别是化纤工业，建国以来发展迅速，取得了许多令人瞩目的成就，产量已连续多年居世界第一。但我国纺织工业，特别是化纤工业，还存在比较严重的生态破坏和环境污染问题。这就需要科技工作者自觉承担“绿色责任”，针对面临的问题和随着经济发展而将会发生的问题进行不断的努力。《绿色纤维和生态纺织新技术》的编著出版，正是体现了纺织和化纤材料领域的这种探索和努力。

本书由东华大学在绿色纤维及生态纺织品领域深有研究的学者执笔。全书系统阐述了绿色纤维和生态纺织品的定义，对几类重要的绿色纤维的制备技术、结构性能和用途作了深入浅出的介绍，内容具有新颖性和鲜明特色；各章融入了作者多年的科研成果和经验，对相关领域的科研和成果转化等有指导意义，具有实用性。因此我深信，本书的出版将对我国纺织工业，特别是化纤工业实现持续发展有一定的推动作用。

中国工程院院士 郁铭芳
东华大学材料科学与工程学院教授
2005 年 6 月

前 言

自从 19 世纪后半期发明化学纤维以来，其生产技术与品种的发展极为迅速，应用极其广泛。它们不但为解决全世界人民的穿衣问题做出了巨大的贡献，而且成为高新技术发展与进步不可或缺的材料。但与此同时，化学纤维生产过程及废旧纤维引起了较大的环境污染问题。如何解决这些问题，将是今后纤维科学家的主要任务之一。

近年来，国内外化纤和纺织领域的科技工作者为解决化纤和纺织工业中的环境污染问题，做了大量的工作，取得了一些令人鼓舞的成绩。绿色纤维的研发和生产，就是其中值得进行总结和专门介绍的一部分。为此，我们编写了这本《绿色纤维和生态纺织新技术》。

所谓绿色纤维，其基本特征是生产加工过程中，没有或极少量地添加、排放不可降解的污染物，同时其产品本身几乎不带有人工合成的有机（无机）添加剂。本书着重介绍了 Lyocell 纤维、甲壳素纤维、聚乳酸纤维、PHA 类生物可降解聚酯纤维和仿蜘蛛丝等几类重要的绿色纤维的制备技术、结构性能和用途。

本书由东华大学长期在绿色纤维及生态纺织品领域进行研究的学者执笔。各章的分工如下。

- 第一章：朱美芳，许文菊；
- 第二章：许文菊，朱美芳；
- 第三章：邵惠丽，章潭莉，胡学超；
- 第四章：郑志清，张秀芳；
- 第五章：沈新元；
- 第六章：朱美芳，宋丽媛，陈彦模；
- 第七章：张耀鹏，邵惠丽，胡学超；

结语：朱美芳，许文菊。

各章的编写工作得到了助手和学生的协助，作者在此一并表示感谢。希望本书对于介绍绿色纤维和其他相关著作的编撰，能起到抛砖引玉的作用。由于作者水平所限，疏误在所难免，恳请专家和读者批评指正。

编著者

2005 年 7 月

内 容 提 要

本书是《环保材料生产及应用丛书》中的一本。

本书全面介绍了近年来绿色纤维及纺织品的理论、开发、生产、加工和应用，主要内容包括：绿色棉纤维及纺织品、Lyocell 纤维及纺织品、甲壳素纤维及纺织品、聚乳酸纤维及纺织品、PHA 类生物可降解聚酯纤维及纺织品、仿蜘蛛丝纤维及纺织品。

由于各章作者均为各领域的专家，撰写的内容均为自己工作的多年积累，所以本书具有较强的先进性、实用性、全面性和科学性。

本书可供从事绿色纤维和生态纺织领域工作的研究人员、工程技术人员阅读、参考，也可作为从事纺织品出口贸易人员的参考书。

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 绿色纤维和生态纺织品	3
参考文献	6
第 2 章 彩色棉纤维及纺织品	8
2.1 彩棉的定义	9
2.2 彩棉的历史	10
2.3 彩棉的研究现状	11
2.4 彩色纤维的遗传研究	17
2.5 彩棉加工方法的改进研究	19
2.6 彩棉产业化现状	20
2.7 彩色棉的优缺点	21
参考文献	25
第 3 章 Lyocell 纤维及纺织品	26
3.1 概述	26
3.1.1 Lyocell 纤维的发展史和现状	26
3.1.2 Lyocell 纤维的技术经济特征	27
3.1.3 Lyocell 纤维的发展前景	30
3.2 Lyocell 纤维的制造工艺	31
3.2.1 原料制备	31
3.2.2 纤维素的溶解	33
3.2.3 纺丝工艺	37
3.2.4 溶剂回收	38
3.3 Lyocell 纤维的结构与性能	38
3.3.1 Lyocell 纤维的物理结构	38
3.3.2 Lyocell 纤维的性能	39
3.4 Lyocell 纺织面料的染色整理	43

3.4.1 光洁织物的染整工艺	43
3.4.2 桃皮绒风格织物的染整工艺	43
3.5 Lyocell 纤维及其纺织品的开发应用	44
参考文献	45
第 4 章 甲壳素纤维及纺织品	46
4.1 概述	46
4.2 甲壳素的结构与性质	49
4.2.1 甲壳素及其衍生物的结构	49
4.2.2 甲壳素及其衍生物的物理性质	50
4.2.3 甲壳素及其衍生物的溶解性和溶液性质	51
4.2.4 甲壳素及其衍生物的成膜、成纤性	55
4.2.5 甲壳素及其衍生物的吸湿性、透气性和渗透性	56
4.2.6 甲壳素和脱乙酰甲壳素的化学反应性	57
4.2.7 甲壳素及其衍生物的络合与吸附性	62
4.2.8 甲壳素及其衍生物的生物化学性质	63
4.3 甲壳素及脱乙酰甲壳素的制备	67
4.3.1 甲壳素	67
4.3.2 脱乙酰甲壳素	69
4.4 甲壳素类纤维的制备	69
4.4.1 甲壳素纤维	70
4.4.2 脱乙酰甲壳素纤维	70
4.4.3 乙酰甲壳素纤维	73
4.4.4 含甲壳素及其衍生物的改性纤维	75
4.5 甲壳素类纤维及纺织品的性能和应用	75
4.5.1 甲壳素纤维	75
4.5.2 脱乙酰甲壳素纤维	79
4.5.3 脱乙酰甲壳素整理纺织品	81
参考文献	82
第 5 章 聚乳酸纤维及纺织品	83
5.1 概述	83
5.1.1 聚乳酸的原料	83
5.1.2 聚乳酸	85
5.1.3 聚乳酸纤维	89

5.2 聚乳酸的合成工艺	91
5.2.1 丙交酯开环聚合	91
5.2.2 乳酸直接缩聚	94
5.3 聚乳酸纤维的制备技术	99
5.3.1 聚乳酸熔体的流变性	99
5.3.2 聚乳酸纤维的成型工艺	101
5.3.3 聚乳酸纤维的拉伸工艺	107
5.4 聚乳酸纤维的结构性能与用途	110
5.4.1 聚乳酸纤维的结构与性能	110
5.4.2 聚乳酸纤维及纺织品的应用	115
参考文献	116
第6章 PHA 类生物可降解聚酯纤维及纺织品	118
6.1 概述	118
6.1.1 聚羟基脂肪酸酯 (PHA)	118
6.1.2 PHA 的微生物合成	119
6.1.3 PHA 类生物材料的研究现状	121
6.1.4 PHA 生物材料的应用及其展望	128
6.2 PHBV 生物纤维的制备技术	130
6.2.1 PHBV 熔体的流变性能	130
6.2.2 PHBV 纤维的成型工艺	136
6.3 PHBV 纤维结构性能研究与用途	138
6.3.1 PHBV 纤维的结构与性能	138
6.3.2 PHBV 纤维及纺织品的应用	146
参考文献	147
第7章 仿蜘蛛丝纤维及纺织品	149
7.1 蜘蛛的丝腺及其化学组成	149
7.2 蜘蛛丝的力学性能	153
7.2.1 单轴拉伸性能的测试	153
7.2.2 大囊状腺丝 (MAS)	154
7.2.3 卵茧丝	157
7.2.4 捕获丝	157
7.2.5 蛛网丝 (Cobweb Silk)	158
7.3 蜘蛛丝的物理结构	158

7.3.1 分级结构 (Hierarchical Structure)	158
7.3.2 聚集态结构	160
7.4 蜘蛛的液晶纺丝及纺丝过程中的结构变化	162
7.4.1 蜘蛛的液晶纺丝	162
7.4.2 超分子液晶现象及其形成	166
7.4.3 纺丝液中离子浓度和种类对纺丝的影响	168
7.5 蜘蛛丝仿生纺丝技术的研究现状	169
7.5.1 蜘蛛丝蛋白的剖析和合成	169
7.5.2 仿蜘蛛丝人工纺丝工艺的研究	174
7.6 蜘蛛丝的用途及其展望	176
7.7 蜘蛛丝研究的挑战	177
参考文献	179
结语——绿色纤维和纺织品的发展趋势	185

第 1 章 绪 论

1.1 引言

在全球性环境污染日益严重，几亿年来所形成的生物圈平衡遭到前所未有的破坏，并已经对人类自身的生存环境构成威胁的今天，世界各国纷纷制定各自的环境保护法及措施，试图遏制生态的进一步恶化。

1972 年 6 月 5 日，中国政府派出代表团参加了联合国在斯德哥尔摩召开的人类环境会议。这次会议宣言指出：“人类既是他的环境的创造物，又是他的环境的创造者，环境给予人以维持生存的东西，并给他提供了在智力、道德、社会和精神方面获得发展的机会。”

1980 年 3 月 5 日，联合国大会提出了确保全球的持续发展，这就是我们国家经常说的“可持续发展”。可持续发展研究的基本内容应是生态环境保护与经济快速发展的平衡，就是号召人类要做到理性生产和理性消费。世界著名学者比维吉曾经说过，“地球不是我们从父辈那里继承来的，而是我们从后辈那里暂借来的”。这句话已经突破了一般意义的绿色范畴，是一句最佳的世纪留言。

自 1992 年里约热内卢大会上 100 多个国家的首脑通过了《里约宣言》和《21 世纪议程》等重要文件之后，各国一致承诺把走可持续发展的道路作为国际社会未来长期的共同发展战略。从那之后，人类开始把减轻地球环境负荷作为共同努力的目标，但人们仍生活在日益危险以致难于持续发展的世界中：人口（尤其是贫困人口）加速增长，资源进一步消耗和废弃，而生物物种、森林面积、可利用水资源、可耕地却进一步减少，臭氧层甚至出现了空洞。

国际标准组织（ISO）也于 1995 年夏季决定采用 ISO 14000 系

列标准，以促使各行业对有害物质、工业废弃物及噪声、振动、臭味等进行有效管理，以改善生态环境。ISO 自 1997 年起，逐步在体现环保要求的产品上使用“环保标签”。这一制度的实施，对不重视生态环境和不符合环保标准的产品敲响了产品销路和企业生存的警钟。

地球是人类赖以生存的共同家园，保护资源、保护环境是全人类的共同使命。人口膨胀、资源短缺和环境恶化是当今人类社会面临的三大问题。这些问题的积累加剧了人类与自然的矛盾，并已对社会经济的持续发展和人类自身的生存构成新的障碍。如何走可持续发展的道路已成为全世界的共识和未来发展的战略目标。材料是人类文明进步的物质基础，又是造成资源、能源过度消耗，生态环境恶化的主要责任者之一。材料产业必须走与资源、能源和环境相协调的道路才是可持续发展的。也正是在这种背景下，近几年国际上提出了“生态环境材料 (Ecomaterials)”的概念，材料工作者应转变观念，大力发展与资源、能源和环境协调的新型材料——生态环境材料，这是国内外材料科学与工程研究发展的必然趋势。而纺织材料贴近人类生活，每年的生产量和消耗量都是非常巨大的，对环境的影响更是不容忽视，我们必须严格审视从原料纤维到成品纺织品生产—消费—回收或废弃的整个过程，大力发展绿色纤维和生态纺织品，使纺织材料成为真正的生态环境材料。

20 世纪是科学技术快速发展的时代。然而，人们在利用科学技术改造世界的同时也引发了生态环境污染严重、资源再生能力削弱、生态失衡等众多新课题。因此，近年来全球掀起了一浪高过一浪的“回归天然”的“绿色”消费观念，对人们的消费取向产生了越来越大的影响。欧盟在 1992 年的一次调查表明：德国有 83% 的消费者，荷兰有 67% 的消费者，美国有 80% 的消费者，英国有 60% 的消费者在购买商品时会考虑环保问题。大多数人愿意购买“绿色产品”。从国际市场发展趋势看，加快纺织环保纤维、环保纺织品、环保染料、环保助剂等的研究开发，是提高国际竞争力的关键手段之一。我国纺织品只有顺应国际市场的发展潮流，向“绿色

纺织原料”、“绿色纺织品”主动靠拢，才能提高国际市场的占有率和竞争力。

1.2 绿色纤维和生态纺织品

直到 100 多年前，人类基本上是利用天然纤维、天然染料生产纺织品，在养殖、生产、加工、使用过程中，基本上对人体及地球不会造成太大的危害。其废弃物可自然降解，对大自然的生态平衡影响不大。然而，随着人口的急剧膨胀，科技的发展，特别是化工、化纤、染整技术及原料的研制和大量生产，在为人类提供了大量价廉物美的纤维及纺织品的同时，在生产、使用及遗弃这些物质的过程中造成严重污染，不仅影响人类的身体健康，而且对地球的生态环境造成破坏，如不加注意必将影响人类社会和经济的持续发展。有资料表明，当前人类疾病中约 70%~90% 的起因与环境有关，其中纺织行业的“三废”排放即占有一定比例。如一个大型传统黏胶厂的排污量相当于一个中等城市所有排污量的总和。然而值得注意的是，发达国家在经历了经济发展—污染环境—大力治理—注重环保之后开始将污染严重的企业转移到发展中国家，“己所不欲，又施于人”。实际上我们共同生活在一个地球上，一个国家和地区的环境恶化，必然会给全球带来影响，作为发展中国家，我国决不应再用牺牲生态环境的代价来发展经济。否则，必将给我们自己甚至子孙后代带来恶果。

人类为了获得更大的产量，在生产纤维的动、植物原料时，大量使用了各种肥料、植物保护剂、生长调节剂、落叶剂、除草剂、杀虫剂、防病虫害剂等农药，这些化工物质尽管经过一段时间及纺织前处理过程中会逐渐分解、散发，但残留在纤维内部的余量仍然可以检测出来，长期接触这些有害物质，对人体会造成一定程度的损害。

在化学纤维生产过程中，也将产生大量“三废”，特别是黏胶纤维在生产中大量使用酸、碱，最终还产生大量硫磺、硫酸、硫酸盐等，都将对环境造成污染。在熔融纺丝时为了保温加热，多数采

用联苯，不可避免有所泄漏，也会对环境造成污染。

在印染及后整理过程中，废水会污染江湖河泊或地下水资源，而某些染料如偶氮染料，有可能是致癌因素之一。动植物生长时从染料及化学助剂的废水中吸收重金属，最终有可能残留在纤维或皮毛中，浓度较高时将对人体造成伤害，重金属若被人体吸收后，在体内有累积作用，如大量积累在肝脏、骨骼、肾脏、心脏及大脑中，将对健康造成损害。特别是婴儿对重金属的吸收能力要大于成人。

在对纺织品的后整理，特别是防皱、免烫的树脂整理中，大量应用甲醛，甲醛与人体内的蛋白质结合后，将改变蛋白质结构，并使其凝固，虽然甲醛也具有防腐抑菌作用，但甲醛对人体的伤害是毋庸置疑的。

化学纤维对环境污染的另一表现是不可降解性。特别是涤纶、锦纶、丙纶等，其废弃物回收成本太高，燃烧污染大气，遗弃后不易降解，造成土质恶化。

早在 20 世纪 60~70 年代，发达国家已对地球生态环境的破坏，对人类的健康及经济持续发展感到担忧，并提出了“绿色革命”的概念。德国于 1977 年首先推出蓝天使计划；1994 年，德国联邦政府正式颁布了《食品及日用消费品法》第二修正案，明确规定禁止生产和进口使用可能被还原成 20 种对人体或动物有致癌作用的芳香胺的偶氮染料的纺织品及其他日用消费品；德国拜耳公司曾开出过一份 118 种涉嫌禁用偶氮染料的名单。有的资料表明，涉嫌禁用的合成染料和涂料达 210 种。随着“绿色革命”的深入开展，“绿色纺织品”应运而生，并且开始制定生态纺织品的标准，同时给予认证，贴上生态标签。

我国政府对保护生态环境也逐渐重视，并采取了一系列措施。1993 年 5 月，中国环境标准产品认证委员会（CCDEL）正式成立。1997 年 2 月 28 日，我国发布了等效采用 ISO 14000 系列环境标准的国家标准化 GB/T 24000，并于 1997 年 4 月 1 日起施行。2005 年 1 月 1 日起实施国家强制性标准《国家纺织产品基本安全技术规

范》。新标准将纺织产品分为婴儿类、直接接触皮肤类、不直接接触皮肤类三类。标准不仅规定了纺织品中甲醛含量的限量要求，同时也对禁用偶氮染料、pH 值、色牢度和异味等也作了规定，并首次将纺织品毒物测试列入产品检测标准中，明确规定服装纺织面料不得含有致人体病变、癌变的有毒物质。这些标准的实施，将会加快我国在环境和生态保护方面与国际接轨，为进一步研制开发“绿色纺织品”指明了方向，也为我国加入 WTO 后打破非关税贸易壁垒（绿色壁垒等）开创了新路。

那么究竟怎样的纤维才可以称为“绿色纤维”呢？

从生态学角度来说，所谓绿色纤维可从原料选用、产品制造、使用方向和用后弃置四个阶段来设定。原料选用：①天然纤维在生长过程中未受污染，特别是农药、化肥；②生产纤维的原料主要来自于再生资源或可利用废弃物，不会造成生态平衡的失调和掠夺性资源的开发。产品制造：①合成纤维在生产中未受有毒化工原料的污染；②纤维在生产过程中不会对环境造成污染。使用方向：纤维及其制成品对人体具有某种或多种保健功能。用后弃置：纤维制成品在失去使用价值后可回收再利用或可在自然条件下能自然降解，不会对生态环境造成危害。

其基本特征是生产加工过程中，没有或极少量地添加、排放不可降解的污染物，同时产品本身几乎不带有各种人工合成的有机（无机）添加剂。

诚然，到目前为止，要找出一种能满足上述所有要求的“绿色纤维”还不现实，但人们在开发能符合其中一项或多项要求的“绿色纤维”方面已有了长足的进展，其中有些已实现了工业化生产。

利用上述“绿色纤维”通过生态加工过程制造的纺织品可以称为生态纺织品。产品从原料的选择到生产、销售、使用和废弃处理整个过程中，对环境或人的伤害影响最小的纺织产品，即具有“可回收、低污染、省资源”等特点的纺织产品，皆可称之为“生态纺织品”或“绿色纺织品”。“绿色纺织品”特定的含义是指经过毒理学测试并且有相应标志的纺织品。