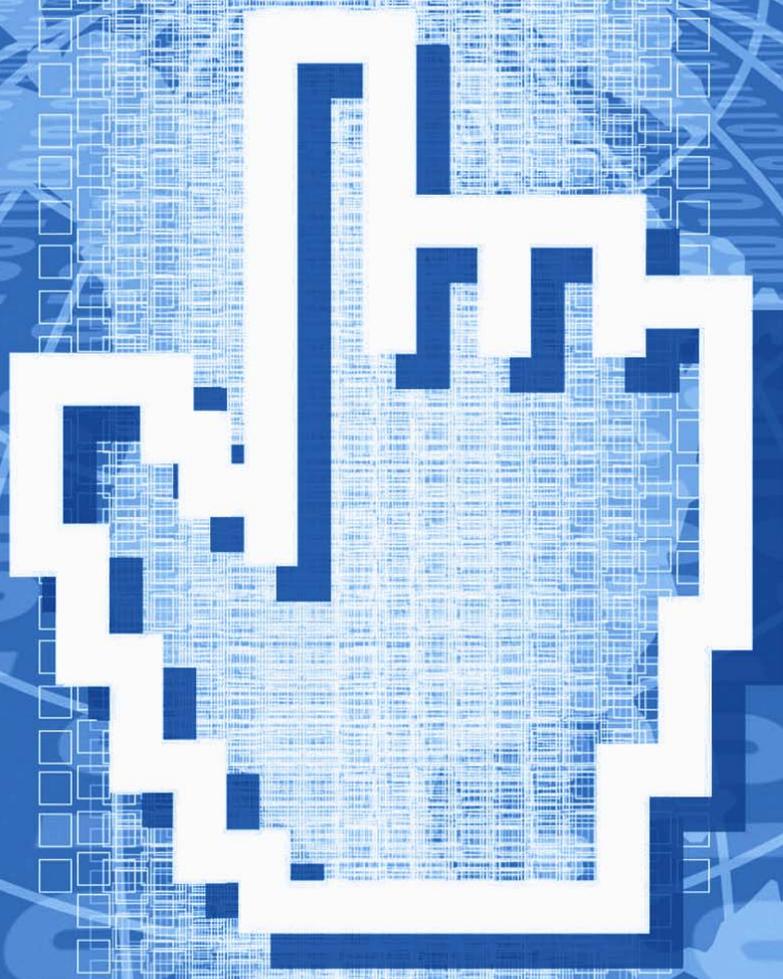


出口商品技术指南

棉及其混纺织物低甲醛



中华人民共和国商务部

使用说明：

- 1、本《出口商品技术指南》将至少半年更新一次；
- 2、本《出口商品技术指南》电子文本使用 PDF 格式，浏览须安装Adobe 公司免费提供的Adobe Acrobat软件。简体中文版可点击[Adobe Reader 6.0](#)下载。
- 3、用户可在线浏览，或将 PDF 文件下载到本地机器后阅读。
- 4、如有疑问或意见建议请与商务部世贸司联系，电子邮件：dstdiv3@mofcom.gov.cn

版权声明：

《出口商品技术指南》版权归中华人民共和国商务部所有，供公众免费查阅。未经商务部授权，任何单位或个人不得将其用于任何商业盈利目的，不得转载、摘编、变更或出版《出口商品技术指南》。经商务部授权的，应在授权范围内使用，并注明“来源：中华人民共和国商务部”。违反上述声明者，商务部将追究其相关法律责任。

出口棉及其混纺织物低甲醛技术指南

棉及其混纺织物甲醛限量

本指南适用于进行树脂整理整理的棉及其混纺织物。

本技术指南在阐述了我国出口棉及其混纺织物，经树脂整理后因甲醛问题在国际市场遭遇技术壁垒的基础上，介绍了我国棉及其混树脂整理织物的主要出口目标市场（包括日本、美国、欧盟等）、潜在目标市场（俄罗斯、东盟等）与甲醛限量有关的法令、法规、质量要求和技术标准。重点介绍了这些标准与我国标准的差异。

本指南分析对比了我国与目标市场在技术法规、标准、合格评定程序等方面的差异。同时，对目标市场的宗教、文化、风俗习惯以及其它问题也进行了阐述，并提出了相应的注意事项。

本技术指南在分析棉及其混纺织物出口目标市场的基础上，为企业提出了高度重视目标市场、进行技术结构调整、提升自身技术实力、积极应对技术壁垒、实施品牌战略、提高产品附加值以及扩大出口创汇减少损失等方面的建议。

本指南为企业编写了详细地指导实际生产的技术资料。同时也收录了我国与主要目标市场技术法规、标准存在差异部分的中文翻译，供棉及其混纺织物生产企业、出口企业以及相关部门参考。

目 录

适用范围:	1
第一章 出口商品基本情况概述.....	1
1 名称.....	1
2 棉及其混纺树脂整理织物的最新海关统计.....	2
3 棉及其混纺树脂整理织物近五年进出口额统计.....	4
4 棉及其混纺树脂整理织物近五年主要出口市场情况.....	7
5 我国在棉及其混纺织物方面的优势.....	12
6 出口潜在目标市场分析.....	14
第二章 国际标准和技术规范与我国的差异.....	16
1 概述.....	16
2 国外技术规范与我国标准的主要差异.....	17
3 欧洲生态标准.....	18
第三章 目标市场的技术法规、标准和合格评定程序与我国的差异.....	21
1 技术法规、标准.....	21
2 合格评定程序.....	21
3 有害物质的定义.....	23
4 甲醛限量的规定.....	23
5 Oeko-Tex 生态纺织品标准 200 有关甲醛的检测程序.....	26
6 国外标准和我国标准的差异.....	26
7 其它差异.....	27
第四章 出口棉及其混纺树脂织物应注意的其他问题.....	29
1 专利问题.....	29
2 文化问题.....	29
3 民族(宗教)习惯.....	30
4 绿色消费.....	32
5 市场准入环境要求.....	34
6 其它问题.....	35
第五章 达到目标市场技术要求的建议.....	36
1 重视国外的法令、法规等对我国棉及其混纺树脂整理织物出口的影响.....	36

2 努力提高棉及其混纺树脂整理织物的技术装备水平和技术创新能力.....	36
3 积极开发绿色、环保型无甲醛树脂整理剂.....	37
4 加强对环境贸易问题的了解, 不断提高环境意识.....	37
5 不断提高棉及其混纺树脂整理织物的高技术、高附加值、高生态型.....	37
6 不断提高棉及其混纺树脂整理织物出口产品的品牌意识.....	38
7 不断提高棉及其混纺树脂整理织物出口时的外观包装.....	38
8 提高企业可持续发展的能力.....	39
第六章 棉及其混纺织物树脂整理技术分析.....	40
1 我国纺织品出口面临的绿色壁垒.....	40
2 生态纺织品及其标准.....	41
3 我国生态纺织品的现状及面临的问题.....	43
4 棉及其混纺织物树脂整理的目的及意义.....	44
5 树脂整理面临的生态问题及对策.....	45
6 棉及其混纺织物树脂整理技术的现状.....	47
7 多元羧酸整理剂及其应用.....	62
8 新型树脂整理催化体系的研制.....	69
9 树脂整理的相关标准.....	72
第七章 附件.....	76
附件 1: 树脂整理织物甲醛气味的测定——密封容器法AATCC 112-1982.....	76
附件 2: 树脂整理织物试验方法 (JIS L 1041—1983).....	82
附件 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)》.....	94
附件 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)》.....	103
附件 5: 中华人民共和国国家标准《生态纺织品技术要求》GB/T 18885—2002.....	114
附件 6: 国际纺织品生态学研究检测协会 (Oeko-Tex)《生态纺织品标准 100 通 用及特别技术条件》.....	129
附件 7: 生态纺织品标签Eco-label (2002/371/EC).....	146
附件 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/T 18401—2003 代替GB 18401—2001.....	165

适用范围：

本指南适用于棉及其混纺树脂整理织物出口生产企业和贸易企业，也适用于一般生产企业和国内贸易企业。本指南可以作为它们了解国外在棉及其混纺织物甲醛限制方面的有关法令、法规、合格评定程序以及宗教、民族文化习惯等，作为这些企业提高产品技术质量和进一步扩大纺织品出口的依据。

第一章 出口商品基本情况概述

1 名称

棉及其混纺织物甲醛限量。主要指因树脂整理导致甲醛产生的面料或服装。

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。

1.2 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。

1.3 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。

1.4 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。其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。

2 棉及其混纺树脂整理织物的最新海关统计

树脂整理主要是针对棉织物所存在的缺陷进行的。据最新海关统计，涉及棉及其混纺织物面料的进出口情况如表 1 所示。涉及棉纺织品甲醛问题的商品如表 2 所示。

表 1：2005 年 1-12 月纺织面料进出口统计

项目	金额（亿美元）
出口	231.35
进口	42.83

表 2：该商品的最新海关统计口径

海关税则号	货品名称
5209	棉梭织物，含棉 \geq 85%，重量 $>$ 200 克/米 ²
5210	棉梭织物，含棉 $<$ 85%，重量 $<$ 200 克/米 ²
5211	棉梭织物，含棉 $<$ 85%，重量 $>$ 200 克/米 ²
5212	其它棉梭织物，重量 $<$ 200 克/米 ²
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

3 棉及其混纺树脂整理织物近五年进出口额统计

3.1 2001 年 1 月~2005 年 12 月出口额统计

表 3: 2001 年 1 月~2005 年 12 月出口额统计表

时间	出口额 (亿美元)
2005 年 1-12 月	231.35
2004 年 1-12 月	209.56
2003 年 1-12 月	171.36
2002 年 1-12 月	136.90
2001 年 1-12 月	117.72

3.2 2001 年 1 月~2005 年 12 月进口额统计

表 4: 2001 年 1 月~2005 年 12 月进口额统计表

时间	进口额 (亿美元)
2005 年 1-12 月	42.83
2004 年 1-12 月	42.33
2003 年 1-12 月	39.35
2002 年 1-12 月	35.90
2001 年 1-12 月	34.6

从上述两表中可以看出,对棉及其混纺树脂整理织物而言,出口增幅总是大于进口增幅,因此,出口的金额大于进口的金额。这表明,不但棉及其混纺树脂整理织物是我国主要的纺织创汇品种,而且我国在棉及其混纺树脂整理织物出口方面,在国际市场上也具有较强的竞争力。

3.3 2001 年~2005 年主要出口省份统计

表 5：2001 年主要出口省份的出口额及比例

出口省份	金额（亿美元）	所占比例（%）
广东省	22.17	18.83
浙江省	20.34	17.28
江苏省	20.11	17.08
上海市	12.15	10.32
福建省	5.73	4.87
山东省	5.52	4.69
其它省份	31.70	26.93
总和	117.72	100.00

表 6：2002 年主要出口省份的出口额及比例

出口省份	金额（亿美元）	所占比例（%）
广东省	26.38	19.27
浙江省	25.94	18.95
江苏省	22.42	16.38
上海市	13.07	9.54
山东省	10.21	7.46
福建省	5.72	4.18
其它省份	33.16	24.22
总和	136.90	100.00

表 7：2003 年主要出口省份的出口额及比例

出口省份	金额（亿美元）	所占比例（%）
广东省	38.85	20.92
浙江省	33.30	19.43
江苏省	32.05	18.71
上海市	15.70	9.16
山东省	14.50	8.46
福建省	8.02	4.68
其它省份	31.94	18.64
总和	171.36	100.00

表 8：2004 年主要出口省份的出口额及比例

出口省份	金额（亿美元）	所占比例（%）
广东省	44.38	21.18
江苏省	38.92	18.57
山东省	34.28	16.36
浙江省	23.93	11.42
上海市	18.13	8.65
福建省	9.45	4.51
其它省份	40.47	19.31
总和	209.56	100.00

表 9：2005 年 1-11 月主要出口省份的出口额及比例

出口省份	金额（亿美元）	所占比例（%）
广东省	46.87	20.26
江苏省	45.04	19.47
山东省	36.46	15.76
浙江省	35.26	15.24
上海市	17.01	7.35
福建省	12.86	5.56
其它省份	37.85	16.36
总和	231.35	100.0

从上述各表中可以看出，近五年来，我国棉及其混纺树脂整理织物的出口省份主要集中在广东、江苏、山东、浙江和上海等省市，其出口金额总和始终占全国出口额的 80%左右，其它省份出口额的总和只占 20%左右，而且这个比例又有逐年下降的趋势。其中，2004 年山东是出口金额增幅最大的省份，而浙江省是出口金额唯一下降的省份，其余省份出口额都在逐年稳步的增长。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树脂整理织物的主要出口省份。

4 棉及其混纺树脂整理织物近五年主要出口市场情况

表 10：2001 年树脂整理织物出口的主要国别或地区贸易额

国别或地区	金额（亿美元）	所占比例（%）
香港	32.98	28.05
日本	27.24	23.17
美国	10.98	9.34
欧盟	7.48	6.56
韩国	4.44	3.78
澳大利亚	4.33	3.68
新加坡	2.50	2.13
俄罗斯	2.45	2.08
阿拉伯联合酋长国	2.13	1.81
澳门	2.05	1.74
其它国家及地区	21.14	17.98
总和	117.72	100.00

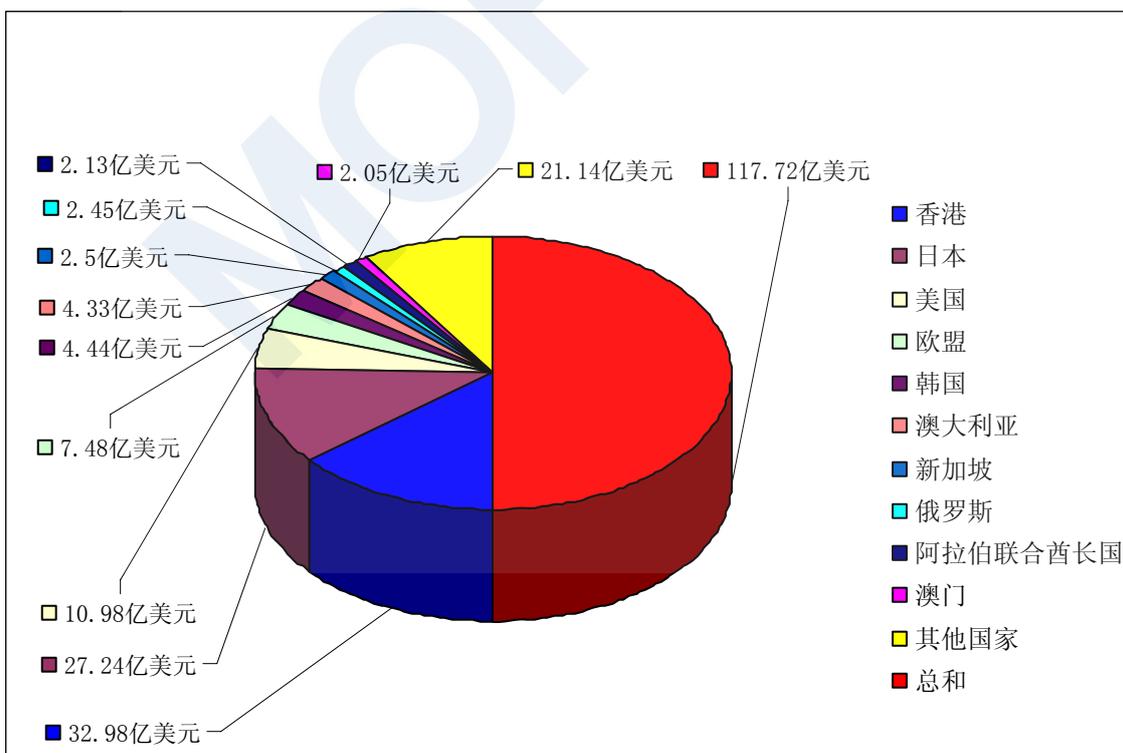


图 1 2001 年树脂整理织物出口的主要国家或地区贸易额

表 11：2002 年树脂整理织物出口的主要国别或地区贸易额

目的国别或地区	金额（亿美元）	所占比例（%）
香港	35.91	26.23
日本	32.10	23.45
美国	11.94	8.72
欧盟	10.58	7.73
澳大利亚	5.64	4.12
韩国	5.12	3.74
俄罗斯	2.94	2.15
新加坡	2.59	1.89
阿拉伯联合酋长国	2.51	1.83
澳门	2.41	1.76
其它国家及地区	25.16	18.38
总和	136.90	100.00

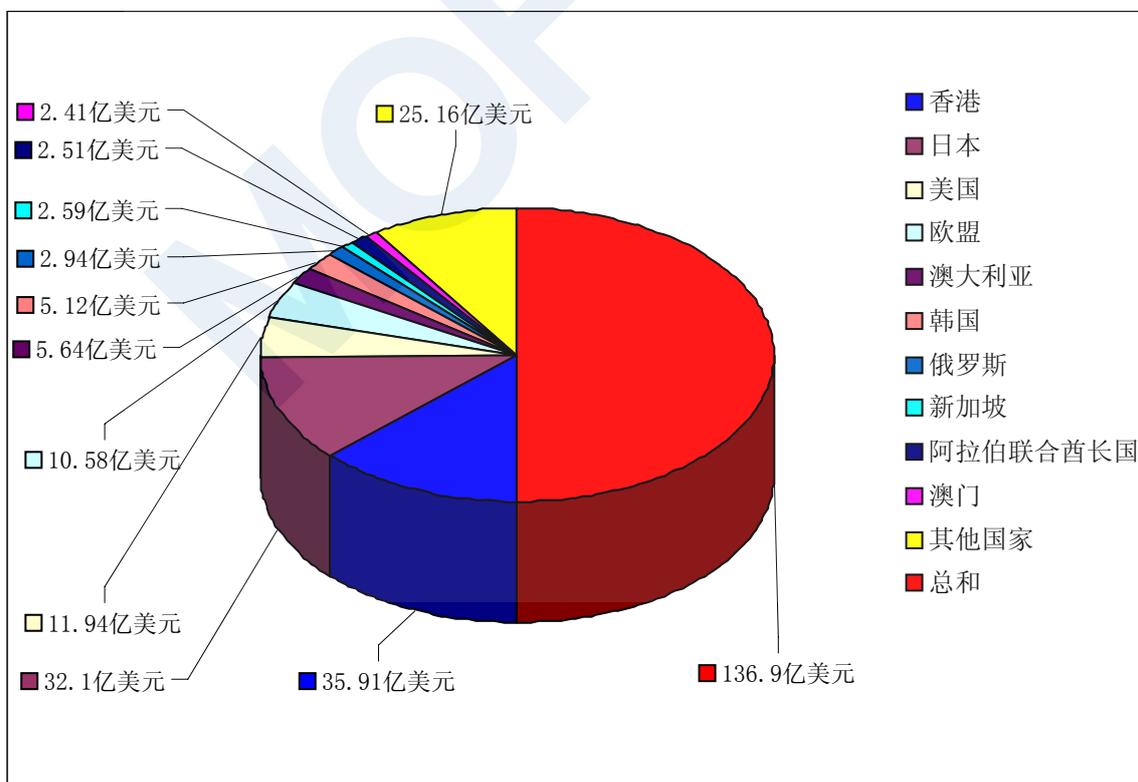


图 2 2002 年树脂整理织物出口的主要国家或地区贸易额

表 12：2003 年树脂整理织物出口的主要国别或地区贸易额

目的国别或地区	金额（亿美元）	所占比例（%）
香港	42.01	24.52
日本	38.81	22.65
美国	13.06	7.62
欧盟	11.74	6.85
东盟	6.61	3.86
俄罗斯	6.48	3.78
韩国	5.88	3.43
澳大利亚	5.11	2.98
澳门	2.95	1.72
阿拉伯联合酋长国	2.90	1.69
其它国家及地区	35.81	20.90
总和	171.36	100.00

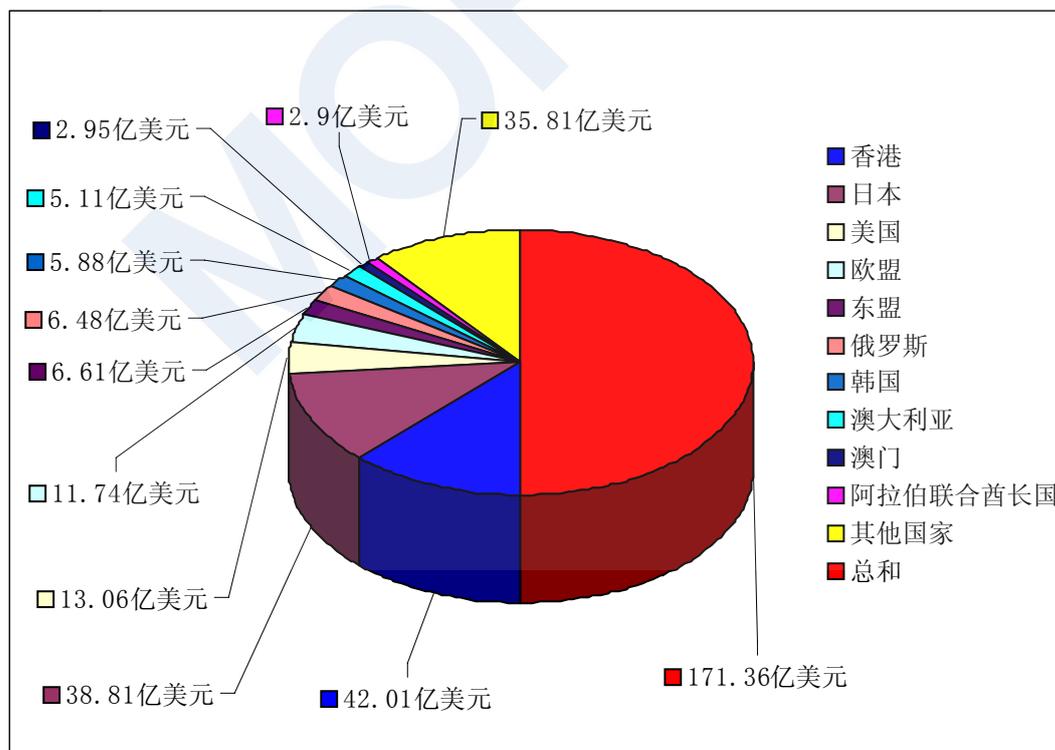


图 3 2003 年树脂整理织物出口的主要国家或地区贸易额

表 13：2004 年树脂整理织物出口的主要国别或地区贸易额

目的国别或地区	金额（亿美元）	所占比例（%）
香港	48.80	23.29
日本	40.36	19.26
欧盟	24.71	11.79
美国	19.72	9.41
俄罗斯	8.49	4.05
东盟	4.55	2.17
韩国	3.86	1.84
澳大利亚	3.75	1.79
阿拉伯联合酋长国	3.52	1.68
新加坡	3.46	1.65
其它国家及地区	48.34	23.07
总和	209.56	100.00

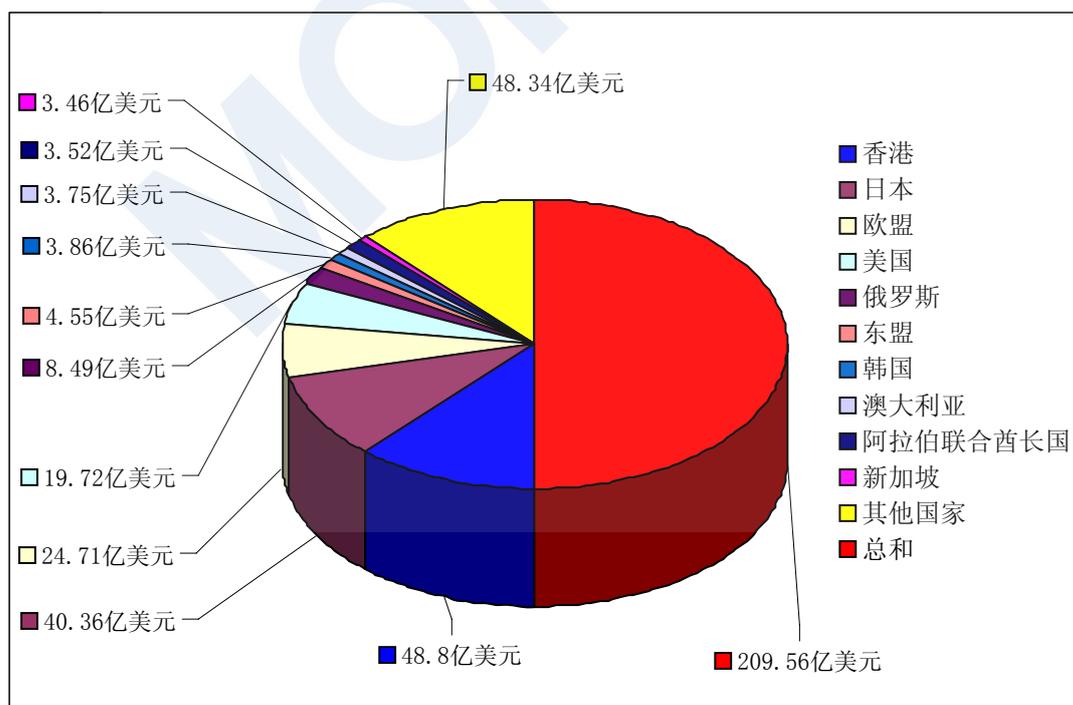


图 4 2004 年树脂整理织物出口的主要国家或地区贸易额

表 14：2005 年树脂整理织物出口的主要国别或地区贸易额

目的国别或地区	金额（亿美元）	所占比例（%）
香港	51.56	22.25
欧盟	41.66	17.98
日本	38.62	16.67
美国	17.45	7.53
俄罗斯	9.78	4.22
东盟	4.98	2.15
澳大利亚	4.12	1.78
韩国	3.98	1.72
阿拉伯联合酋长国	3.87	1.67
新加坡	3.48	1.65
其它国家及地区	51.85	22.38
总和	231.35	100.00

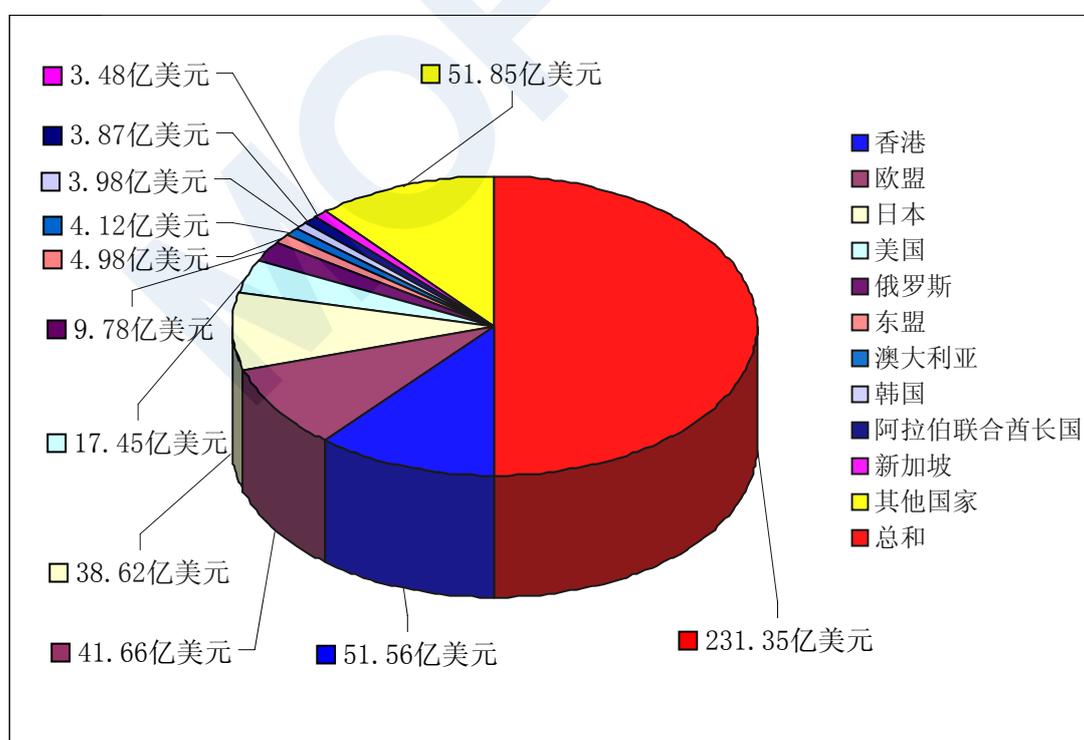


图 5 2005 年树脂整理织物出口的主要国家或地区贸易额

从上述各表、图可以看出，我国棉及其混纺树脂整理织物的出口额在逐年递增，排在前几位的出口市场主要为香港、日本、美国和欧盟。除个别年份外，其排名顺序变化不大。由于我国与东盟签署了自由贸易协议，近几年俄罗斯、东盟是我国棉及其混纺树脂整理织物出口增幅较大的国家。上述各表、图还显示，发达国家以及一些富裕国家是我国棉及其混纺树脂整理织物的主要消费市场。

5 我国在棉及其混纺织物方面的优势

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。2003年棉纺织品（不含服装和制品）的出口金额达60.88亿美元，占纺织品出口额的33%，出口增幅高达29%。另据中国海关统计，2004年1—9月棉布的出口金额分别为10.4亿美元和36.6亿美元，同比增长10.1%和10.5%。其中棉布类产品中，棉印花布、棉色织布、棉坯布和棉染色布（包括经过树脂整理后的）的增幅分别为23.8%、18.7%、12.6%和2.3%。棉布出口单价为1.09美元/米，同比增长18%，棉布的出口平均单价是1995年以来最高的。其中棉坯布、漂布、染色、印花和色织布出口平均单价全面上涨，增幅在9%—23%之间。近年来，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 出口企业分布面广、数量多

我国棉布的出口企业主要是国有企业、三资企业、集体企业以及私营企业。在这些企业中，仅集体和私营企业出口企业家数在2004年1-9月就增长49%，出口企业家数已经居第一位，达1539家，而且出口金额也同期增长34%。从目前我国棉布出口的发展趋势看，集体和民营企业将是棉布出口的主力军。三资企业出口家数在出口企业中所占的比例较少，但出口金额增幅较快。国有企业虽然在2004年1-9月出口金额居第一，但出口数量、金额和出口家数都呈下降趋势。

③ 资源丰富

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。

④ 纺织产业链完整

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。

⑤ 劳动力成本低

我国劳动力资源丰富，劳动力成本较低，但劳动力的素质相对其它发展中国家有着较大的优势，工人的劳动技能、熟练程度、勤勉程度可以为我国棉及其混纺织物的生产企业提供强有力的竞争力。

5.2 我国棉及其混纺织物出口的劣势

① 加工贸易和一般贸易出口比例不合理

我国棉及其混纺织物的出口多年来一直没有摆脱加工贸易为主的形式，企业大都没有自己独立的品牌。目前，这种状况虽有所改善，但加工贸易和一般贸易出口的比例仍不合理。在 2004 年我国纺织品的出口中，棉布的加工贸易出口数量和出口金额所占比率虽为 29% 和 28%，同比增长了 37% 和 45%，但一般贸易的出口数量却同比下降 17%，出口金额微增 1.3%。

② 技术创新能力较弱

棉及其混纺织物的产品质量、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，不能适应国内外市场的需求，部分中低档产品出现过度竞争。在出口产品中，仍以中档为主，高附加值产品比重低。面料水平低、品种少，导致出口服装大量使用进口面料（也有返销或经一定加工返销的面料）。对新型高技术产品，国内企业尚未形成自己的研究开发机制、专有技术和一定的生产规模，对引进的新型设备消化吸收并进行二次开发的工作不足。

③ 技术装备水平不高，劳动生产效率低

目前，我国棉及其混纺织物生产企业中，属于上世纪 80 年代水平的设备仍占一定的比例。在印染各环节，电脑过程控制系统和电脑辅助设计系统拥有率较低，传统技术与新技术之间的差距较大。由于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差距拉大，生产成本低，缺乏竞争力。

④ 组织结构不合理

我国棉及其混纺织物出口生产企业，大都是集体和私营企业，目前，这些企业的数量还在不断增加。企业的生产规模小，集中度低，缺乏市场竞争力和抗风险能力，缺乏拥有自主知识

产权、具有国际竞争力的企业。而且，我国大部分纺织企业还没有建立适应“小批量，多品种、快交货、高品质”的快速反应机制，企业缺乏具备国际营销经验、适应国际竞争的复合型人才。部分企业管理粗放，用人多，产品开发周期长，成本、财务管理不到位，营销力量薄弱，市场适应性差，开发创新和用人机制不健全，职工的积极性、创造性没有充分发挥。

⑤ 环保意识不强

我国加工棉及其混纺织物的部分企业环境意识薄弱，对环境友好加工技术和加工方法缺乏了解，对发达国家对我国设立的技术贸易壁垒的有关法律、法规更是知之甚少，企业生产的产品在国际市场上缺乏较强的竞争力。

6 出口潜在目标市场分析

6.1 中东地区

中东地区是指巴林、塞浦路斯、埃及、伊朗、伊拉克、以色列、约旦、科威特、黎巴嫩、阿曼、卡塔尔、沙特阿拉伯、叙利亚、阿联酋、也门等15个国家。中东市场总人口达到5-7亿，人均年收入从阿联酋，科威特等的3-4万美元到伊朗，伊拉克，也门等国家的人均年收入5-6千美元不等，这些阿拉伯国家的轻工、日用、电子、服装基本外要依赖进口，产品的价格要求为中低档要求，档次不是非常高。因此，中东市场是一个充满商机、前景良好的热点市场。中东地区具有众多的人口和炎热的气候，由于当地人穿着阿拉伯大袍，大多数妇女使用披肩，所需纺织品面料数量巨大。现在我国出口到中东地区的纺织品主要是棉及其混纺织物。

因此，中东地区将是我国棉及其混纺树脂整理织物潜在的目标市场。

6.2 东盟

2002年11月4日，中国与东盟国家领导人共同签署《中国—东盟全面经济合作框架协议》，正式启动了建立中国—东盟自由贸易区的进程。其成员国主要有越南、柬埔寨、马来西亚、新加坡、泰国、缅甸、菲律宾、印度尼西亚、老挝、文莱。东盟国家人口基数大，气候炎热，与中国有地域、风俗、消费习惯等多方面的相似。近年来，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—东盟自由贸易区建成后，将形成一个拥有17亿消费者、近2万亿美元国内生产总值、1.2万亿美元贸易总量的经济区。中国—东盟自由贸易区将是世界上人口最多的自由贸易区，也将是发展中国家组成的最大的自由贸易区。根据中国与东盟各国确定的进程表，中国—东盟自由贸易区将于2010年建成。

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巧妙借道东盟，通过在泰国、菲律宾、柬埔寨、马来西亚、缅甸等国设厂，或完成产品的后续加工后出口到美国、欧盟等国，或生产服装成品后再出口，打开了新的出口渠道。据了解，这些“走出去”的企业由于免遭纺织品配额限制，同时享受着美欧等进口国低关税、普惠制等各种优惠措施，年出口额每年均有较大幅度的递增。

因此，与东盟国家的合作将是未来中国纺织品出口的一大亮点，东盟也将是我国棉及其混纺树脂整理织物的潜在的目标市场。

6.3 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%。俄罗斯人是注重服饰的民族。近年来，随着俄罗斯居民收入不断提高，市场上对纺织品服装的需求日趋旺盛。这为我国扩大对俄罗斯纺织品服装出口提供了一个良好契机。

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。俄罗斯对纺织品服装的消费，除了依靠超级市场、百货商店、服装专卖店之外，各种面料、辅料、服装的批发市场是俄罗斯经销商和普通居民的重要消费场所。据俄罗斯政府有关部门预测，由于近年来俄经济状况好转，市场上对纤维制品、纺织品和服装的需求旺盛。其进口额将以36-40%的速度增长。目前俄罗斯人对休闲服的需求量每年增长30%。市场上的休闲服80%主要来自中国、韩国、土耳其等国。

因此，今后俄罗斯将是我国棉及其混纺树脂整理织物的潜在的目标市场。

第二章 国际标准和技术规范与我国的差异

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,除采用绿色壁垒外,最常见的是采用技术壁垒。即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,甚至用法律明确规定进口纺织品必须符合进口国标准。

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/FDIS14184-1: 1997 《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/FDIS14184-2: 1997 《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—1993
- ⑤ 日本厚生省 JIS L 1041—1994 《树脂加工纺织品试验方法》
- ⑥ 欧盟生态纺织品标签标准 2002/371/EC—纺织品生态标签(Eco-Label)

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,这些标准大都等同发达国家标准,在具体项目上甚至高于国外标准,涉及到的标准主要有:

- ① GB/T2912.1—1998 《纺织品 甲醛的测定 第1部分:游离水解的甲醛(水萃取法)》
- ② GB/T2912.2—1998 《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—2002 《生态纺织品技术要求》
- ④ GB18401-2003 《国家纺织产品基本安全技术规范》（强制性标准）

2 国外技术规范与我国标准的主要差异

2.1 产品分类

我国 GB18401-2003 《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 类，即 A 类：婴幼儿用品、B 类：直接接触皮肤的产品、C 类：非直接接触皮肤的产品，装饰材料未被列入，可根据其最终用途归入 B 类或 C 类。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）。这和我国 GB/T 18885—2002 《生态纺织品技术要求》标准分类基本是一致的。

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。婴儿皮肤非常娇嫩、敏感，因此，两种标准对婴儿产品中甲醛的含量都进行了最严格的规定（20mg/kg）。这个限量规定几乎等于无法测出的限量。这就保证了所有在纺织品生产后整理过程中可能产生的甲醛已经全部清除。

生态纺织品标准中其它婴儿用品参数要求也出于这样的考虑，如 pH 值的规定是呈弱酸环境，保证对皮肤友好；对产品的唾液牢度的测试，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。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 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 2002/371/EC—纺织品生态标签（Eco-Label）规范和 Oeko-Tex Standard 100。对应标准我国有 GB18401-2003 《国家纺织产品基本安全技术规范》和 GB/T18885-2002 《生态纺织品技术要求》，前一个是强制性标准，后一个是推荐性标准，主要是参照采用国际生态纺织品研究与检验协会的 Oeko-Tex Standard 100 制定的。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/T2912.1—1998 《纺织品 甲醛的测定 第1部分：游离水解的甲醛（水萃取法）》、GB/T2912.2—1998 《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/FDIS14184-1: 1997 《纺织品 甲醛的测定 第1部分：游离水解的甲醛（水萃取法）》、ISO/FDIS14184-2: 1997 《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—1993 和日本厚生省 JISL 1041—1994 《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/T18885-2002）和《纺织品生态学研究检测协会》标准（Oeko-Tex Standard 100）和对纺织品甲醛含量的限定稍有不同，前者对于婴幼儿类纺织品的甲醛限定为“不可检出”，后者为按照日本法规 112 测试方法低于 20mg/kg 的吸光度值。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。所以，这两种生态纺织品标准对纺织品甲醛含量的限定实际内容是基本一致的。

我国GB18401-2003 《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GB18401-2003 《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、染色牢度及禁用偶氮染料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。

3 欧洲生态标准

3.1 ECO—Label

欧盟的生态标签ECO—Label 欧盟的生态标签是由欧盟执法委员会根据880/92法令建立的。申请该标签纯属自愿行为，企业希望借此提高公众的环保意识，从而培育自己的市场。也有的是为了提高企业产品的知名度。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，2000年7月17日欧盟决定修改1999/178/EC。2002年5月15日在原有标准的基础上，公布了纺织品生态标准的新标准。原有标准的有效期至2003年5月31日止，

新标准自2002年6月1日生效，新老标准有一个12月的过渡期，到2007年5月31止。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。新标准对禁用和限制使用的纺织化学品，即纺织染料和纺织助剂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 100更严。

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），该组织是一个国际性民间组织，已有13个不同国家的研究机构和实验室签署协议，成为该协会正式成员。它发布的生态纺织品标准是商业标准，不像Eco-Label具有法律效力。Oeko-Tex Standard 100自1992年公布第一版以后，又于1995年和1997年发布修订版，1999年12月21日的2000版和2002年2月9日的2002版已将Oeko-Tex Standard 100定型，于2003年和2004年作了部分修订。Oeko-Tex Standard 100主要是限制纺织最终产品中的有害物质，由于考虑得较多而细，因此有较高的知名度，申请认证截止1998年9月还只有1400份，2000年6月底达18836份，2002年上半年有27000份。目前据称累计有35000份左右取得认证，这些获得认证的企业90%以上集中在欧洲，主要是德国、奥地利和荷兰，其中德国的企业约占了37%，中国企业申请认证的所占比例很低。

3.3 Eco-Label与Oeko-Tex Standard 100的比较

欧盟生态纺织品Eco-Label标准与Oeko-Tex Standard 100的差异是多方面的，由于考核体系不同，直接将两者对比是有困难的。

首先是标准发布主体和法律效力不同。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。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。

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为“可信任纺织品”——按照Oeko-Tex Standard 100检测有害物质，考虑了限制产品的有害物质，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，但是对纺织品成品上含有的有害物质考虑得较多而细。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，重点考虑的是降低环境负

荷，尤其是限制水污染。

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，直接与皮肤接触的产品应不超过30 mg/kg，其他产品应不超过300 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，婴儿用品（I类产品）小于 20 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 300mg/kg、装饰材料（IV类产品）小于 300mg/kg。



第三章 目标市场的技术法规、标准和合格评定程序与我国的差异

1 技术法规、标准

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。

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。

2 合格评定程序

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。

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 B EC-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产品质量认证，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、Okotex 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 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。

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 15 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 (厚生省法令)	24 个月以内婴儿用品: 包括尿布、尿布套、围嘴巾、内衣裤、手套、袜子、外衫、帽子、衬衣、被褥等	吸光度差 < 0.05
	24 个月以上到成年人的内衣裤、手套、袜子及日本式布袜、假发、假睫毛、假须、袜带等之贴合剂	<75
	成人中衣包括衬衣等	<300
	成人外衣	<1000
日本 (纺织检查协会)	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

续上表

国家	纺织品类别	限量 (mg/kg)
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
	婴幼儿 (2 岁以下) 纺织用品、服装	<20

	接触皮肤的纺织品衣物	75
	不接触皮肤的衣服	300
	桌布、窗帘、装饰用纺织品	300
中国 (《国家纺织产品基本安全技术规范》 GB18401-2003)	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 2002/371/EC)	直接与皮肤接触的纺织品	≤30
	其它纺织品	≤300
欧盟标签	婴儿服装	≤30
	成人服装	≤75
中国 (生态纺织品技术要求 GB/T 18885-2002)	婴幼儿纺织品: 2岁及以下的婴幼儿使用的纺织品	不可检出 (<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

续上表

国家	纺织品类别	限量 (mg/kg)
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岁以内婴幼儿纺织品(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 (北欧白天鹅标志)	Swan-A, B	≤ 30
	Swan-C	100

5 Oeko-Tex 生态纺织品标准 200 有关甲醛的检测程序

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。

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。

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。

按照 5.2 定量测定所吸收的甲醛。

6 国外标准和我国标准的差异

在国外标准中，JIS L 1041-1994《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. 1-1998《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。

6.1 JIS L 1041—1994简介

JIS L 1041-1994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。

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1.00g，如果甲醛含量过低，才增加到2.50g检测。我国标准GB 18401-2003《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 $<20 \text{ mg / kg}$ ，是很低的检测值，如果取1 g样品的检测值 $\leq 20 \text{ mg / kg}$ ，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 $<20 \text{ mg / kg}$ ，日本标准规定 $A < 0.05$ ，直接用吸光度表示。JIS L 1041-1998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/T2912.1-1998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 1041-1994和GB 2912.1-1998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/T2912.1-1998中8.1规定“用单标移液管吸取5 mL过滤后的样品溶液和5mL甲醛标准溶液放入不同的试管中，分别加5mL乙酰丙酮溶液摇动”，但后面再也没有提到这5mL甲醛标准溶液显色后的作用。如果这5mL甲醛标准溶液是外标。那就类似于JIS L 1041-1994中B法的情况。

7 其它差异

7.1 操作程序参数

在甲醛含量测试的具体操作上，JIS L 1041-1994 是将样品置于 40°C 的水中 1 小时释出甲醛；美国染化工作者协会标准 AATCC 112-1993 是将样品置于 49°C 的水面上 20 小时；GB/T2912.1-1998 《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°C 的水中 1 小时；GB/T2912.2-1998 《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°C 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。

7.2 显色试剂

对于甲醛的测定，AATCC 112—1993 使用乙酰丙酮比色测定；JIS L 1041—1994 使用乙酰丙酮和间苯三酚比色测定；GB/T2912—1998 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—2002 使用乙酰丙酮比色测定，锡莱标准使用铬变酸比色测定。

7.3 甲醛标准液

在甲醛标准溶液的标定方法上，JISL 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—2002 采用亚硫酸钠法。



第四章 出口棉及其混纺树脂织物应注意的其他问题

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。

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。

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、价值观念和行为准则，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。

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。

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。

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。

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 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。

4.1 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，环境配额等其它形式。

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。

4.3 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品贸易中新的保护网，对我国纺织品的出口提出种种严格的要求；

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。

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树脂整理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树脂整理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树脂整理织物出口的低甲醛和无甲醛带来更大的压力。

棉及其混纺树脂整理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树脂整理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树脂整理织物全部选用买方指定的染料和助剂。

在棉及其混纺树脂整理织物出口中，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。

6 其它问题

对纺织品出口贸易而言,配额虽然取消了,但和配额其同样限制作用的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。

6.1 特保条款

中国入世议定书中有关纺织品的“特保条款”,即所谓的“特殊保障条款”。该条款规定,“当原产中国的纺织服装产品扰乱了进口国的市场或对该种产品的正常贸易构成威胁时”,进口国可以在与中国进行磋商后,采取包括数量限制在内的贸易保护措施。纺织品特保条款的有效期为2008年12月31日。

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。

第五章 达到目标市场技术要求的建议

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树脂整理纺织品能顺利进入国际目标市场以及潜在目标市场，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：

1 重视国外的法令、法规等对我国棉及其混纺树脂整理织物出口的影响

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。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树脂整理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。

2 努力提高棉及其混纺树脂整理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树脂整理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。

从棉及其混纺树脂整理织物的发展趋势看，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树脂整理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，到 2010 年要将其纺织品服装出口额从目前的 150 亿美元 / 年提高到 500 亿美元 / 年；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。

3 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织物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，不会产生对环境对人体有害的物质，如甲醛。

4 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树脂整理织物进入国际市场的巨大障碍，为此，我国棉及其混纺树脂整理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 不断提高棉及其混纺树脂整理织物的高技术、高附加值、高生态型

我国棉及其混纺树脂整理织物生产行业，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。棉及其混纺树脂整理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。目前，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，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、智能型棉及其混纺树脂整理织物新产品，提高企业在国际市场的竞争力。

6 不断提高棉及其混纺树脂整理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，我国纺织服装出口中自有品牌的占有率不到 10%，出口企业赚取的只是制造加工环节的微薄利润。因此，我国棉及其混纺树脂整理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。

7 不断提高棉及其混纺树脂整理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。

运输标志是指在商品的运输包装上书写、压印或刷制的图形、文字和数字。其主要作用是便于装卸、运输、保管过程中的有关人员识别，以防止错发错运。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：收货人代号、参考号码、目的地名称和货物件数。

指示性标志又称注意标志或安全标志。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”、“小心轻放”、“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

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，在棉及其混纺树脂整理织物出口的过程中，绿色包装制度正成为发达国家制造“绿色壁垒”依据，它们依靠本国的科学技术水平，制定了含有环保措施的关于包装的法律、法规和技术标准，对别国包装物进行限制。德国 1992 年 6 月公布《德国包装废弃物处理的法令》；奥地利 1993 年 10 月开始实行新包装法规；英国制订了包装材料重新使用的计划，要求 2000 年前使包装废弃物的 50%~70%重新使用；日本也分别于 1991、1992 年颁布并强制推行《回收条例》、《废弃物清除条件修正案》；美国规定了废弃物处理的减量、重复利用、再生、焚化、填埋 5 项优先顺序指标。

8 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 and 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，在棉及其混纺树脂整理织物加工过程中，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。

第六章 棉及其混纺织物树脂整理技术分析

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。

1 我国纺织品出口面临的绿色壁垒

我国现在是世界上第一棉纺织生产出口大国,目前每年棉纺织品及其混纺产品的生产加工量已达到 300 亿米左右,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。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。

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。

2 生态纺织品及其标准

在纺织品出口贸易中，由于绿色贸易的日益盛行，1991年，由奥地利纺织研究院设计、国际纺织品生态学研究检测协会颁布了 Oeko—Tex Standard 100(简称生态纺织品标准 100)，首次倡导生态纺织品(也称绿色纺织品)概念。欧盟委员会于 2002 年 5 月 15 日作出决定(2002/37/EC)，对原有的授予某些符合要求的纺织品欧共体生态标志(Eco—label)的生态标准进行修订，并发布新的生态纺织品标准。这意味着欧盟在进一步统一、完善纺织品生态标准和倡导推进全生态的观念方面迈出了十分重要的一步。

有关生态纺织品定义，目前尚无统一的说法。从完整意义上看，应包括以下几方面的含义：①原料资源的可再生和可重复利用；②在生产加工过程中对环境不会造成不利的影响；③在使用过程中，消费者的安全和健康以及环境不会受到损害；④废弃以后能在自然条件下降解或不对环境造成新的污染。由于目前对生态纺织品和认定尚无统一的国际标准，因而在实际操作中各方的做法也千差万别。以生态纺织品标志的发源地欧洲为例，目前通行的纺织品生态标志就达 10 余个之多，如 Eco—label、Oeko—Tex 标准 100、Milieukeur、White Swan、Toxproof Seal、Eco—Tex、Gut、Clean Fashion 和 Comitestil 等。而推出这些标志的主体除政府机构以外，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，因此，这些标志的科学性、权威性、影响力以及被接受的程序等都会受到一定的局限。

事实上，目前在生态纺织品领域，采用什么标准，是否需要申请某种标志，或者提供哪些家检验机构提供的检验报告，所有与此相关的主动权实际上都掌握在买家手中。当然，作为一种参照体系，尽快建立统一的生态纺织品的认定标准已成为近年来国际纺织品服装贸易领域的

一种共识，并逐渐形成两种观点。一种是以德国、奥地利、瑞士等欧洲 13 个国家的 13 个研究机构组成的国际生态纺织品研究和检验协会为代表的有限生态概念，认为生态纺织品的主要目标是在使用时不会对人体健康造成危害。基于现阶段经济和科学技术的发展水平，主张对纺织品的有害物质进行有限的限定并建立相应的品质监控体系，即所谓的部分生态纺织品的概念。而欧共体的 Eco-label 所倡导的则是全生态的概念，与部分生态概念有很大的差异。Eco-label 的评价标准涵盖了某一产品的整个生命周期对环境可能产生的影响，如纺织产品从纤维种植或生产、纺纱织造、前处理、印染、后整理、成衣制作乃至废弃处理的整个过程中可能对环境生态和人类健康的危害。因此，从可持续发展战略角度看，Eco-label 是一种极具发展潜力的、更理想的生态标准，并将逐渐成为市场的主导。此外，由于欧共体的 Eco-label 标准是以法律的形式推出的，在全欧盟范围内的法律地位是不容置疑的，而且其影响力也会进一步扩大。

应该指出的是，选择何种方式进行生态纺织品的认证在很大程度上是由买家指定。选择使用生态纺织品标志进行生态纺织品认定，其对象为申请者的最终产品，而这一认定过程手续繁杂严格、过程长、花费多，且使用标签只能局限于申请的某一产品或某一类产品。因此，在现阶段此类标志认证方式的实际应用面并不大。目前，绝大部分买家（进口商或经销商）会根据自己的实际需要或进口国（地区）的法律法规确定自己的验收标准，不仅对检测项目会有所增减，对限定指标也会有所变化。其中有些监控项目尚无成熟的检测方法而要求供应商签署承诺书，保证在其产品中不含或不使用其规定禁用的化学品和原材料。但从长远看，某些权威性强、影响力大的标志标准，具有很大的发展潜力，并将逐渐成为在国际贸易中被广泛采用的生态纺织品标准，如欧盟的 Eco-label 纺织品生态标准。

从生态纺织品的发展来看，上世纪八十年代随着全球环保浪潮的兴起，形成了“绿色消费热”。此后，生态纺织品标准 100 发布，由于此标准是一个商业法规，与消费者的身体健康密切相关，所以具有生态纺织品标准 100 标签的产品对消费者是有很大的吸引力，因此会给纺织品生产商和销售商带来明显的商业利益。同时，在此标准发布以后，各国际组织和欧美国家与生态纺织品贸易相关的法律法规、标准相继问世，这些法规、标准从不同的角度和不同国家和地区的具体情况出发，对纺织品提出了要求。有些法规具有一定的强制性，有的法则是通过市场竞争引导有关企业自觉施行这些法规。到目前为止，与生态纺织品有关的标准正在全世界得到迅速的推广和认证。

以“生态纺织品标准 100”为例，据统计，截止 2002 年，国际纺织生态学与检测协会已在全球签发“生态纺织品标准 100”证书接近 24000 个，其中欧洲最多，占 71%，亚洲次之，

占 23%，而目前进行生态纺织品标签认证的公司正以每年 630 家的速度增长。自 1994 年 WTO 乌拉圭回合达成了《贸易与环境的协议》、德国 1995 年颁布相关法律以后，荷兰、瑞典、法国、日本也相继做出了反应。国际标准组织（ISO）成立了环境管理技术委员会，并在 1996 年颁布了独立的评价标准 ISO14000 标准。之后，韩国、新加坡、智利、哥伦比亚、波兰也开始使用生态标鉴。截止 2002 年，TESTEX 瑞士纺织检定有限公司上海代表处已在我国签发“生态纺织品标准 100”证书近 200 张，约占全球的 0.7%。为了适应生态纺织品得发展，我国 2002 年 11 月 22 日颁布了《生态纺织品技术要求》（GB/T18885-2002），2001 年 8 月 1 日颁布了《纺织品甲醛含量的限定》（GB18401-2001），2001 年 1 月 27 日实施的《生态纺织品 环境标志产品技术要求》（HJBZ 30-2000），2005 年 1 月 1 日即将实施强制性国家标准《纺织品通用安全技术要求》。

纺织品服装的生态标准，又称“绿色标鉴”，主要是对甲醛、pH 值、重金属、杀虫剂、防腐剂、有机氯、染色牢度、可致癌芳香胺等的使用做出规定，不同标签的具体规定不同。和传统对纺织品的评价主要着眼于外观和质量相比，各类生态标准的广泛使用，使得仅从产地、规格、成分和厂商等指标来衡量纺织品服装已无法满足日益变化的消费需求和政策法规。目前，各类现有的生态纺织品标准采用的评价要素主要有：禁止规定、限量规定、牢度等级、主要指标等。

3 我国生态纺织品的现状及面临的问题

1993 年 3 月国家环保局正式决定在我国实施环境标志计划，同年 8 月 25 日确定了中国环境标志图案。1994 年 5 月，中国环境标志产品认证委员会正式成立，它是代表国家对环境标志产品种类筛选、受理认证和监督管理的唯一合法机构。1997 年 5 月中国环境管理体系认证指导委员会成立，统一部署实施 ISO14000 系列标准的工作。1998 年我国发布了 GB/T17952、GB/T17953、GB/T2912 纺织品禁用偶氮染料、重金属及甲醛的检测方法标准。之后又颁布了一系列有关生态纺织品标准。目前，我国已发布了与纺织品安全性有关的国家标准近 90 项。虽然我国在生态纺织品方面取得了一定发展，但总体仍处于起步阶段，与发达国家相比还有很大的差距。其主要表现在于：①企业环保意识不强，对环境标志的重要性认识不够。大多数企业对生态纺织品标准知之甚少，而进行认证的企业主要是外商独资或合资企业。②生态纺织品开发力度不够。许多有害的纺织原料亦没有彻底禁止。③纺织生态标准以及相关法律法规的制定相对落后。④纺织品出口面临的压力较大。由于大多数纺织品与绿色壁垒相抵触，在进入发达国家市场时将受到限制或处于不利的竞争地位。

生态纺织品既代表了全球消费和生产的新潮流，又集中体现了发达国家利用绿色壁垒限制

进口的手段。因此,发展生态纺织品将是应对绿色壁垒,扩大国际市场份额的最佳途径之一,也是推动企业拓展国际市场新理念的重要手段。我国加入 WTO 后,按照《纺织服装协定》(ATC),到 2005 年将分四个阶段取消纺织品贸易配额的限制,这意味着纺织成品的出口渠道更加畅通。但是,受惠机遇与效果并不相等。

我国加入 WTO 后,一些发达国家必然会依仗其较高的科学技术水平和先进的生产检测设备,以保护环境和保障人身安全为理由,通过立法或制定严格的强制性技术标准(法规),限制我国纺织品的进口。由于强制性技术标准是以进口国的技术水平为制定基础的,发展中国家往往很难达到,我国出口的纺织品将更多地面临“绿色壁垒”的压力,这将严重影响我国纺织品生产企业的生存。据联合国贸易发展会议统计表明,因不符合环保要求,中国每年有 74 亿美元的出口商品受到不利影响。此外,还有大批出口纺织品服装因未通过“生态性”检验而遭退货处理等等。越来越多的有关生态纺织品事件,会让中国纺织品出口企业受到来自国际市场的新一轮“绿色壁垒”的压力,也越发会使企业认识到生态纺织品将成为纺织行业的一个新的增长点。

4 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为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。

5 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 2mg/kg 甲醛的密闭瓶中，100 小时后，织物上可含 120mg/kg 甲醛。又如把棉织物放在含有 2mg/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 棉及其混纺织物树脂整理技术的现状

6.1 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。

6.2 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 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提高到 300° 以上，耐久压烫等及（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，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，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。

6.4 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，已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。

采用低甲醛或超低甲醛树脂整理剂，的确可以保证整理后织物的各项指标都能达到期望值，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 1 所示。

表 1 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烘焙法工艺，典型的工艺配方如下：(g/L)

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，有时直接烘焙定形。

烘焙：烘焙 (150℃, 3min) 或定形 (170℃, 45s) 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。

6.5 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。

6.5.1 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。 M_2Cl_2 与少量乙二醛或酒石酸混合,在 125°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°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 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 混合使用,则可提高 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 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 $115\text{—}125^\circ\text{C}$,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2min，在热水（50℃）洗涤30min，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。

6.5.2 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,可能因脱去水份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。

6.5.3 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。

6.5.4 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→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。

6.6 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、后焙烘法和服装整理(包括气相法工艺)法。

6.6.1 预烘焙法

预烘焙法又叫做前焙烘(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的尺寸稳定性和形态稳定性,棉织物的断裂强度和撕破强力损失,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，在进行热风预烘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。

6.6.2 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。

6.6.3 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。其原理与织物预烘焙法相同，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——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——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——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, 虽然习惯上也把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。

6.6.4 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。

7 多元羧酸整理剂及其应用

7.1 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-乙醇共聚物等，其中有代表性的是丁烷四羧酸（BTCA）和柠檬酸（CA）。

7.2 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（ $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）最好，其次是磷酸二氢钠（ $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ），再次是磷酸氢二钠（ $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）、磷酸钠（ $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ）、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。

7.3 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—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。

7.4 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($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)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整理效果的持久性也基本类似于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—90s, 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°), 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

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 整理效果的耐久性类似于 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。

7.5 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°C, 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

一丙烯三甲酸)、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。据报道,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上的一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的一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160~215℃时条件下才能形成,为了获得理想的整理效果,一般要求焙烘温度在180℃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℃/90s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—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。

8 新型树脂整理催化体系的研制

8.1 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、CK-2、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。

8.2 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 2 采用 2D 树脂整理时各浸轧浴的组成

	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 3 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。

9 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。

9.1 整理织物服用性的有关标准

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 13769-92 与 ISO 7768-1985 等效）；接缝外观 ≥ 3 级（GB/T 13771）；尺寸变化率 $-3\% \sim 3\%$ （GB/T 8628，GB/T 8629-2001，GB/T 8630-2002）；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。

9.2 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 0.2~0.3mg/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。

在分光光度法中，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 112-1993，日本厚生省34号令和GB/T 2912.1-1998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 2912.1-1998和AATCC 112-1993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 112-1993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的间苯三酚法测定(简称PG法,25℃萃取1h)时,外衣类释放甲醛量低于1000 mg/kg(包括男儿童外衣、套衫、学校制服及礼服等),中衣类低于300 mg/kg(包括女上衣、衬衫、假日服、睡衣和衬裙等),而内衣类则要证明没有甲醛(包括短裤、胸罩、内衣、短袜和连裤袜等),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(GB18401-2001)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。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。

第七章 附件

附件 1: 树脂整理织物甲醛气味的测定——密封容器法 AATCC 112-1982

1 目的和范围

1.1 本方法适用于含甲醛树脂整理的织物,它提供了加速储存的条件和在此加速储存的条件下测定释放甲醛的分析方法。

1.2 可另选用一种加速保温的程序。

2 使用和限制

2.1 本方法适用于在织物上可释放的甲醛范围是:从对织物重的约 300 MG/KG (微克/克)(这时气味还嗅觉不到)直到约 3500 MG/KG (微克/克)(非常重的气味)。此 300 MG/KG 不是本方法分析部分的最低值。

本方法能促进甲醛从无臭味的、经充分全焙耐久压熨且水洗后的织物中释放出来(见维尔, S.L 和 B.A.K 安德鲁斯文章,载于“纺织化学家和染色家”第 11 卷 1979 年 1 月份第 48 页)。为此,本方法不适用于按推荐性标准或地方性标准所定的测定空气中的甲醛含量 MG/KG (微克/克)。

本方法原来是为在湿热状态下测定树脂整理织物释放多余甲醛倾向而拟订的(见纽斯利, A.C 文章,载“美国染料报道”第 55 卷 1966 年 17 期第 48—50 页;以及里德, J.D.R.L 阿塞诺, R.M.莱因哈特和 J.A.哈里斯文章,载“美国染料报道”49 卷 1960 年 14 期第 29—34 页)。

3 简则

3.1 将称过重量的试样悬挂在封闭广口瓶中的水面上方,广口瓶置于烘箱内,在控制的温度下经一定时间。然后以比色法测定被水吸收的甲醛量。

4 术语

4.1 释放甲醛,名词—在(本试验中)加速萃取条件下,从纺织品中离析的甲醛。包括游离(未结合的或吸附的)甲醛,以及由整理降解而来,未与树脂反应的甲醛,都作为本试验的结果。

4.2 树脂,名词—通过以下四种方式,用于改进纺织品质量的化学制品。

- (a) 化学品作为聚合物加于纺织品。
- (b) 化学品在纺织品上的自聚作用。
- (c) 化学品与纺织品起反应。
- (d) 以上几种方式的结合。

5 器具和材料

- 5.1 Mason (广口) 瓶或类似瓶罐容器。容积 0.95~1 (1 夸脱), 具有气密封盖。
- 5.2 小金属网架或适于把织物悬在广口瓶内水面上方的其他工具。也可用双股缝纫线织物处作一环圈代替金属网架, 使织物悬挂于水面上方。双股线的两端挂在容器顶部, 并将盖盖紧。
- 5.3 恒温控制烘箱, 温度在 $49 \pm 1^\circ\text{C}$ ($120 \pm 1^\circ\text{F}$)。
- 5.4 纳氏试剂。
- 5.5 甲醛溶液, 浓度约 37%。
- 5.6 容量瓶, 50、500、1000 毫升。
- 5.7 移液管, 容量为 1、5、10 毫升单标移液管和容量 25 毫升、5 毫升刻度的移液管。
- 5.8 量筒, 10 和 50 毫升。
- 5.9 光电比色计或分光光度计。
- 5.10 试管或比色皿。

6 安全预防措施

- 6.1 甲醛: 有毒性, 会刺激皮肤、鼻、喉。误咽有生命危险。能引起皮肤过敏, 要避免长时间和反复接触。避免长时间吸入甲醛气体, 操作时须空气流通。
- 6.2 乙酰丙酮: 对皮肤和粘膜有一定程度的刺激, 避免吞入及接触皮肤, 受热或近火焰时会缓慢燃烧。
- 6.3 冰醋酸: 腐蚀性液体, 会引起严重烧伤。如误吞入会引起口腔、食道、胃的粘膜损伤。如吸入会刺激鼻腔和肺部。要避免吞入、吸入或与皮肤和眼睛接触。

7 纳氏试剂制备

- 7.1 将 150 克醋酸铵溶于约 800 毫升蒸馏水中, 放在 1000 毫升容量瓶内。加入 3 毫升冰醋酸和 2 毫升乙酰丙酮, 用蒸馏水加到刻度, 并混和, 贮于棕色瓶中。
- 7.2 试剂放置 12 小时后, 色泽略为变深, 为此, 试剂须在制备后 12 小时以内使用, 否则 (即如不变色) 试剂可置一段较长时间, 至少 6~8 周。但是放置时间过长可能引起灵敏度轻微变化, 所以最好每周作一次校验曲线来校正标准曲线的轻微变化。

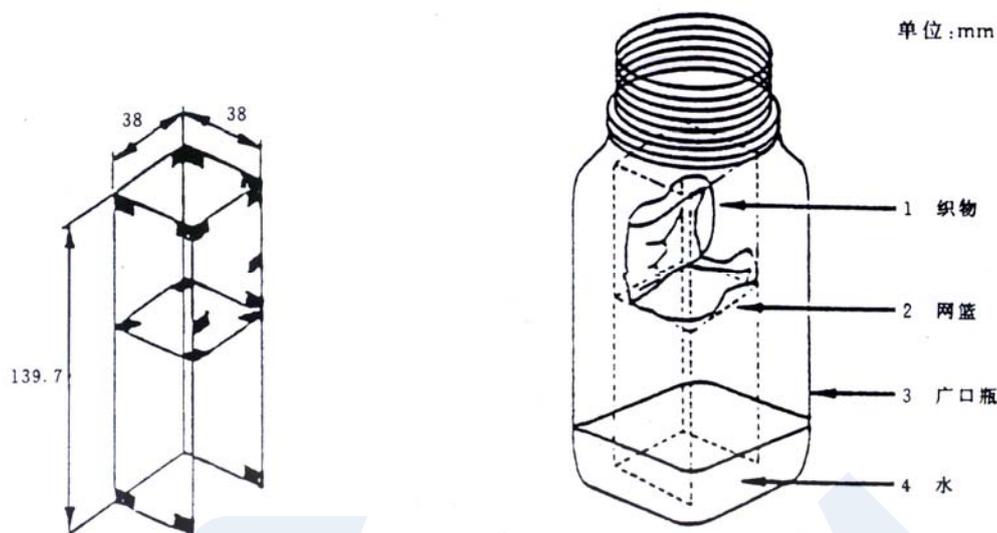


图 1 金属丝网托详图示于左侧，被悬挂在密封的容器中用一块织物试验示于右侧

8 标准溶液的制备和校正（这部分须加以注意）

8.1 取 3.8 毫升标准试剂级的甲醛溶液（浓度约 37%），加蒸馏水至 1 升，以制备 1500 MG/KG（微克 / 毫升）甲醛贮存溶液，并用标准方法标定其浓度（或用其他适当方法，例如亚硫酸钠用 0.1N 盐酸滴定；参见 J.弗雷德里克·沃克所著“甲醛”一书（第三版）第 486 页。该书由纽约莱因霍克德出版公司于 1964 年出版）。并把经标定的甲醛贮存溶液的精确浓度记下。贮存溶液至少应能保持四周，并用来制备标准稀释溶液。如标定的甲醛贮存溶液经标定显示的浓度不是 1500 微克 / 毫升，则用于制备校正曲线的三种方法如下：

A. 计算贮存溶液的新体积，并用单标移液管标好各达到 15、30、45 和 60 微克 / 毫升整数，（即 4.9 毫升、9.8 毫升、14.7 毫升和 19.6 毫升）（注意：使用刻度移液管易造成误差）。

B. 计算校正曲线横坐标的新值：即 14.9、29.5、44.4 和 59.1 微克 / 毫升，这些数比偶数更难用手工图点绘出来，然而对此可用微处理机分光光度计或微处理机画好。

C. 以实际滴定为基础对每个试样溶液计算修正系数，即将 15、30、45 和 60 微克 / 毫升图点曲线，然后用下列系数修正得数：

$$\frac{1451}{1500} = 0.967$$

8.2 上述贮存溶液 5、10、15、和 20 毫升整数各于 500 毫升容量瓶内用蒸馏水稀释，就分别得到甲醛浓度约为 15、30、45 和 60 MG/KG（微克 / 毫升）的标准甲醛溶液，将各溶液的浓度精确地记录下来。基于试验的织物为 1 克重和广口瓶中水 50 毫升，试验织物上相应的甲醛浓度将 50 倍于这些标准溶液的浓度。

8.3 从各种浓度的标准溶液提取整 1 毫升, 按 8.2 节所述程序制备一个校正图表, 以甲醛浓度 MG/KG (微克 / 毫升) 对吸光度读数绘制。

9 试样

9.1 每块试样剪成重量约 1 克, 称准至 ± 0.01 克。试验宜重复二次或三次 (即须剪二块或三块试样)。

10 操作程序

10.1 将 50 毫升蒸馏水放入每个广口瓶底部用金属网架或其他方式将一块织物试样悬挂于广口瓶内水面上方, 把瓶口密封, 并将瓶放进烘箱, 在 $49 \pm 1^\circ\text{C}$ ($120 \pm 2^\circ\text{F}$) 下加温 20 小时。然后取出广口瓶, 冷却至少 30 分钟, 将织物和金属网架或其他支撑物从广口瓶中取出, 再盖上瓶盖, 摇动瓶子, 使瓶壁各处冷凝物加以混合。

10.2 将 10 毫升纳氏溶液移入一定数量的试管、小型 (50 毫升) 锥形烧瓶或其他适当的烧瓶中 (需要时, 可直接用比色计或分光光度计比色皿)。并移 10 毫升这种试剂到至少一个附加试管中作试剂空白对比用, 从每只经加温的试样广口瓶中吸 1 毫升萃取液至试管中, 且将 1 毫升蒸馏水加到作空白对比用的试管中。混和试管溶液, 在 58°C 水浴中加热 6 分钟, 冷却后, 对比空白试剂, 用蓝色滤光镜或 412 毫微米波长在比色计或分光光度计上得到吸光度读数, 并用制备的校正曲线测定试样溶液中甲醛 (HCHO) MG/KG (微克 / 毫升) 值。要注意已显黄色的溶液暴露于直接日光下一定时间引起褪色, 如果显色后对试液测定须推迟较长时间且有强烈日光, 应对试管施加保护, 可用纸板箱或类似物品遮盖试管, 这种显色液的颜色要稳定一段相当时间 (至少过夜)。如果需要, 可推迟测得读数。

11 计算

$$\frac{\text{溶液中*甲醛PPM(微克/毫升)} \times 50}{\text{织物试样重(克)}} = \text{湿织物试样上甲醛PPM(微克/毫升)值}$$

注: *在校正曲线上读得。

12 注释

12.1 放入Mason广口瓶中简单的布样支架可按下述构成, 将一块尺寸为 15.2 厘米 \times 14 厘米 (6 英寸 \times $5 \frac{1}{2}$ 英寸) 的金属网弯绕在边长为 3.8 厘米 ($1 \frac{1}{2}$ 英寸) 的四方架上, 且扎紧, 形成一个两端开口的长方形笼子, 将其中一面自转角处自下朝上剪开直到略过一半, 并将剪开部分向内弯折成平面且扎紧, 折起的部分形成金属网架的底托。其他三面成为支撑, 可用短段金属丝扎牢。

12.2 试剂对试样溶液比例, 在一定范围内可以调节, 以适应各种吸收范围及所用光度仪器的试

样比色管、比色皿光学通道长度。例如：虽然 10 毫升试剂对 1 毫升试样溶液的比例，适用于几种类型仪器，而 5 毫升试剂对 1 毫升试样溶液的比例可能更适用于其他仪器。当然对于各种标准溶液，试剂对试样溶液的比例必须相同。如用比色管或分光光度计比色皿直接显色，可避免试管转移到分光光度计比色皿这一步骤。当测定数量多时可节省许多测定时间。另外，移液管或类似器具可用于试剂调配。牛津或埃彭多夫顶端活动式自动吸管可用于试样溶液。

12.3 所确定的操作程序包括从对织物重约 300 MG/KG（微克 / 克）还不能嗅觉，直到 3500 MG/KG（微克 / 克）气味很强烈的范围。对一些有强烈气味的织物，为使甲醛读数降低到纳入读数范围，需要在加进纳氏试剂以前，将瓶内溶液稀释一倍。然后按此加以计算。对于可释放甲醛含量很低的织物，为使甲醛读数提高到纳入读数范围，需要在试管内加进 2 毫升试样瓶内的萃取液，并把 2 毫升蒸馏水加进空白对比试管。如果是这样进行，还要以标准溶液对纳氏试剂为 1: 5 的比例制备一个附加的校正曲线。

12.4 在试样广口瓶经烘箱加温后，可用铬变酸比色代替纳氏试剂以测定甲醛含量，该法之操作程序载于 J·弗雷德里·沃克所著“甲醛”一书（第三版）第 470 页。该书由纽约莱因霍尔德出版公司于 1964 年出版。当使用这方法时，样品瓶中取出的萃取液的数量和用于制备校正曲线的标准甲醛溶液数量，都需加以改变。要注意铬变酸法须应用浓硫酸，应采取适当措施保护操作人员 and 分光光度仪设备。

12.5 可用 $65 \pm 1^\circ\text{C}$ ($149 \pm 2^\circ\text{F}$) 经 4 小时的萃取条件代替 $49 \pm 1^\circ\text{C}$ ($120 \pm 2^\circ\text{F}$) 经 20 小时的萃取条件 (5.3 和 10.1)，萃取条件的时间、温度须在报告中写明。在完成 4 小时保温后将广口瓶取出并冷却至少 30 分钟，并从瓶中取出织物再盖上瓶盖，摇动瓶子以使在瓶壁上形成的冷凝物混合，试样制备和萃取后，显色操作程序照 10.2 所述进行。

12.6 甲醛贮存溶液的标定

一般：甲醛含量约 1500 微克 / 毫升的贮存溶液需精确地标定，以使在比色计分析中用的校正曲线得到精确的计值算。贮存溶液的一份试液与过量亚硫酸钠作用，然后以百里酚酞为指示剂用标准酸溶液进行反滴定。

器具：10 毫升容量的单标移液管。

50 毫升容量的单标移液管。

50 毫升滴定管。

150 毫升锥形烧瓶。

试剂：1M 亚硫酸钠（126 克脱水 Na_2SO_3 / 升）。

0.1% 百里酚酞酒精溶液。

0.02N 硫酸（可从化学品供应公司买到经标定的产品，或用标准 NaOH 溶液进行标定）。

程序：A 吸取 50 毫升 1M 的 Na_2SO_3 至锥形烧瓶。

B 加两滴百里酚酞指示剂。

C 加几滴标准酸（如需要）直到蓝色消失。

D 移 10 毫升甲醛贮存液至烧瓶中（将再显蓝色）。

E 用标准的 0.2N 硫酸对溶液进行标定，直到蓝色脱色，记录所用酸的体积。（对 0.02N 的酸其体积须在 25 毫升以内）。

计算：

甲醛（微克 / 毫升） = （所用毫升数） × （酸的当量浓度） × （30.030）（试样 10 毫升）

用两次试验完成标定，并用为比色分析制备的校正曲线的正确浓度计算结果的平均值。

附件 2: 树脂整理织物试验方法 (JIS L 1041—1983)

1 适用范围

本标准规定了经过树脂整理的机织物及针织物 (包括花边) 的试验方法。

2 术语的意义

本标准中使用的主要术语的意义如下:

(1) **试验室的标准状态** 试验室的标准状态是指温度、湿度和允许偏差分别为 20 ± 2 °C 及 $65 \pm 2\%$ 的状态。

备注: 测定温湿度时, 使用阿斯曼式通风干湿球湿度计, 根据由 Sprung 公式换算的湿度表求出相对湿度。

(2) **试样的标准状态** 是指将试样放置在标准状态的试验室中达到第 (3) 款中规定的含湿平衡时的状态。

(3) **含湿平衡** 是指把试样放置在标准状态的试验室中达到恒量时的状态。

备注: 此时应进行预干燥。

(4) **绝干状态** 是指把试样放在温度为 105 ± 2 °C 的烘箱中烘至恒量的状态。此时的质量称为绝干质量。

(5) **恒量** 试样达到含湿平衡时每隔 1 小时以上, 或试样达到绝干状态时每隔 15 分钟以上称其质量, 其前后两将次的质量差在后者质量值的 0.1% 以内时, 称为恒量。

3 试样的采取及准备 原则上, 应从距机织物或针织物两幅边 $1/10$ 幅宽或距布端 1m 以上的部位随机取样, 然后放置在标准状态试验室的指定场所或装置内直到达到含湿平衡。

备注: 如试验室不能保持标准状态时, 应注明试验室的温湿度。

4 试验的种类 试验的种类如下:

- (1) 树脂定性试验;
- (2) 树脂定量试验;
- (3) 游离甲醛试验;
 - (3.1) 液相萃取法
 - (3.1.1) 间苯三酚法
 - (3.1.2) 乙酰丙酮法

- (3. 2) 气相萃取法
- (4) 氯损试验
- (5) 防皱率
- (6) 收缩率
- (7) 拉伸强力及伸长率
- (8) 撕破强力
- (9) 胀破强力
- (10) 磨损强度
- (11) 伸长弹性率
- (12) 硬挺度
- (13) 吸水性
- (14) 抗水性
- (15) 洗涤后折皱的评定
- (16) 色牢度

5 试验方法

5.1 树脂定性试验 按下列步骤进行树脂定性试验:

(1) 从试样上取试验片约 5g, 放入带有回流冷凝器的 200ml 容量的圆底烧瓶中, 再加入 150ml 萃取溶剂⁽¹⁾, 升温到萃取溶剂沸点的温度, 萃取 1 小时, 用 G2 号玻璃滤器趁热过滤。将滤液放入 200ml 容量的量瓶中, 用旋转蒸馏器将溶剂浓缩到 2~3ml。

(2) **精制** 将玻璃棉填入内径为 10~15mm、长为 200~300 mm 的柱色谱管内, 再填入柱层析用硅胶⁽²⁾与正己烷⁽³⁾的混合物, 装填至 150mm 高度, 然后在硅胶上面放上滤纸⁽⁴⁾, 倒入萃取液至柱色谱管中, 按次序用正己烷, 氯仿⁽⁵⁾及甲醇各 100 ml 滴下, 将每种溶剂的流出液分别放入 100 ml 的容量瓶中⁽⁶⁾, 再分别用旋转蒸馏器除去溶剂。

(3) **确认** 用薄膜法或 KBr 法测定精制过的萃取物的红外吸收光谱, 与预先制成的标准树脂的红外光谱⁽⁷⁾进行比较确定。

把不溶于展开剂的、残留在滤纸上的萃取物回收, 充分干燥后, 用 KBr 法测定其红外光谱图。

注(1): 萃取溶剂为 JIS K 8858[苯(试剂)]规定的特级品, JIS K 8891(甲醇(试剂))规定的特级品及 0.1N 盐酸溶液, 按此顺序进行萃取直到确认出树脂种类时为止, 萃取、精制、确认的操作应反复进行。

并且, 0.1N 盐酸萃取液应用氢氧化钠溶液中和后进行浓缩。

注(2): 柱层折用硅胶使用为 40~80 目的产品。

注(3): 正己烷用 JIS K 8848 [正己烷 (试剂)] 规定的特级品。

注(4): 滤纸用 JIS P 3801 (化学分析用滤纸) 规定的第 6 种滤纸。

注(5): 氯仿用 JIS K 8322 [氯仿 (试剂)] 规定的特级品。

注(6): 如果用每种溶剂测出的红外光谱图因树脂为混合物而无法鉴别确认时, 应从萃取开始重新操作, 在精制时用相同溶剂再分步萃取以分离混合物。

注(7): 参照参考图。(译注: 请参看原文)

备注: 本试验适用于参考表中所记载的树脂。

备考: 参考表中列出了树脂与相应萃取溶剂的组合。

参考表 树脂与萃取溶剂的组合

树 脂 萃 取 溶 剂	三 聚 氰 胺 树 脂	尿 素 类					环 氧 树 脂	丙 烯 酸 系 树 脂	甲 基 两 烯 酸 酯 类 树 脂	聚 酰 胺 类 树 脂	硅 树 脂	聚 苯 乙 烯 类 树 脂	聚 乙 烯 类 树 脂	聚 醋 酸 乙 烯 类 树 脂	聚 氨 酯 类 树 脂	氟 类 树 脂
		羟 甲 基 类 树 脂	三 聚 氰 胺 尿 素 树 脂	乙 二 醛 类 树 脂	乌 龙 环 类 树 脂	乙 烯 基 尿 素 类 树 脂										
苯	×	×	×	×	×	×	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
甲醇	△	×	×	○	○	○	○	△	×	△	△	×	×	○	△	×
0. 1N 盐酸	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×

○ 能定性萃取的;

△ 用纤维试样能部分定性萃取的;

× 不能定性萃取的;

5.2 树脂定量试验 从试样上取约 1g 的试验片 2 块, 注意不使裁边纤维散开, 在 25±2℃ 温度下水洗 10 分钟以后, 干燥、称重。接着将此试验片放在温度为 90℃、含 0.25% 肥皂^⑧、0.25% 无水碳酸钠^⑨的水溶液中处理 5 分钟 (浴比 100: 1), 再于温度为 90℃ 的热水中充分洗涤数次后, 干燥、称重。

再将处理过的织物试样用 90℃ 的 0.25% 盐酸溶液⁽⁸⁾处理 30 分钟 (浴比 1: 100), 用 90℃ 的热 水充分洗涤数次后干燥、称重。按下式算出树脂含量 (%), 求出其平均值, 计算到小数点以下 1 位。

$$\text{水中脱落的树脂量}(\%) = \frac{W_0 - W_1}{W_3} \times 100$$

$$\text{皂液中脱落的树脂量}(\%) = \frac{W_1 - W_2}{W_3} \times 100$$

$$\text{附着的树脂量}(\%) = \frac{W_2 - W_3}{W_3} \times 100$$

总树脂量 (%) = 水中脱落的树脂量 (%) + 皂液中脱落的树脂量 (%) + 附着的树脂 量 (%)

式中: W_0 ——未经处理试样的绝干质量 (g)

W_1 ——水洗 10 分钟后试样的绝干质量 (g)

W_2 ——经皂液处理后试样的绝干质量 (g)

W_3 ——经盐酸处理后试样的绝干质量 (g)

注(8): 肥皂使用 JIS K 3302 (洗涤用固体肥皂) 中规定的第 1 种规格的产品。

注(9): 无水碳酸钠使用 JIS K 8625[盐酸 (试剂)] 中规定的特级品。

注(10): 0.25% 盐酸溶液的配制应将符合 JIS K 8180[盐酸 (试剂)] 中规定的特级品盐酸 7 g 溶 于水中配制 1 升溶液。

5.3 游离甲醛试验

5.3.1 液相萃取法 液相萃取法按下面的间苯三酚法或乙酰丙酮法进行。

(1) 间苯三酚法: 将试样剪碎, 取大约 1 g 准确称重, 放入 200ml 容量的玻璃磨塞烧瓶中, 再加入非离子型表面活性剂的 0.01% 水溶液 100ml, 在 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 下边搅拌混合边萃取 1 小时, 然 后将该萃取液用 G2 号玻璃漏斗过滤, 取 50ml 滤液放在烧杯内, 在 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 温度下, 加入 0.3ml 间苯三酚⁽⁹⁾液体, 用分光光度计⁽¹⁰⁾测出其最高发色时 (一般在 15~20 分钟之间) 的吸光度。并由 预先作好的检量线 (使用已知浓度的甲醛水溶液, 以 25°C 下的最高发色时的吸光度为基准绘制) 求出甲醛浓度, 再用下式算出试样中游离甲醛的浓度。取 3 块试验片进行同样的试验, 以其平 均值表示 (计算到小数点以下 2 位)。

$$A(\%) = \frac{C \times 10 \times f}{W}$$

式中: A——试样中的游离甲醛含量 (%)

C——根据检量线求出的甲醛浓度⁽¹⁾ (mg/mL)

W——采取的试样量 (g)

F——比色液的稀释倍数。

注(1): 将符合 JIS K 8846[简苯三酚 (试剂)]中规定的 1 级品规格的间苯三酚 1g 溶解于 2.5N 的氢氧化钠溶液中配制成 100 mL。

注(2): 原则上采用波长为 460nm 的光波。

注(3): 比色液浓度 C 应适当稀释至 0.01mg/m 以下。

(2) 乙酰丙酮法 乙酰丙酮法是根据下面的 A 法或 B 法以及其确认试验来进行的。

(a) A法 将试样剪碎, 准确称取 2.50g 置于 200mL 容量的玻璃磨塞烧瓶中, 加水 100mL 并紧密塞好, 将其放在 $40 \pm 2^\circ\text{C}$ 的水浴中一边不时地振荡混合一边萃取 1 小时, 趁热时用 G2 号玻璃漏斗过滤得到萃取液, 然后取该萃取液 5mL 放入玻璃磨塞试管中, 加入 5 mL 乙酰丙酮液体⁽⁴⁾, 塞紧后振荡混合。将其放在 $40 \pm 2^\circ\text{C}$ 水浴中加热 30 分钟, 再放置 30 分钟。接着将 5mL 乙酰丙酮液体加入 5mL 水中, 放入试管进行相同操作, 以此作为对照标样, 使用分光光度计、10 mm 的吸收池, 根据它在 415nm 附近的最大吸收波长来测定吸光度 A。

另取 5mL 萃取液置于玻璃磨塞试管中, 加入 5mL 水代替乙酰丙酮, 进行同样的操作后, 把水作为对照标样, 使用与测定吸光度 A 时相同的波长来测定水的吸光度 A_0 。接着进行确认试验, 如果确认在测定吸光度 A 及 A_0 时的波长处, 吸收峰就是甲醛的吸收峰的话, 可用下列公式, 根据吸光度算出 2.50g 试样中的游离甲醛含量, 计算到小数点后 2 位。

$$A_F = A - A_0$$

式中: A_F ——相当于 2.50g 试样中游离甲醛量的吸光度

A——用乙酰丙酮液体处理萃取液时的吸光度

A_0 ——用水处理萃取液时的吸光度

注(4): 乙酰丙酮试验溶液的配制 取符合 JIS K 8359[醋酸铵 (试剂)]规定的特级品规格的醋酸铵 150g 溶解于 800mL 水中, 再于该溶液中加入 3mL 醋酸[JIS K 8355: 醋酸 (试剂) 之特级品]和 2mL 乙酰丙酮[JIS K 8029: 乙酰丙酮 (试剂) 之特级品], 充分振荡混合后加水配成 1000mL。

(b) B法 将试样剪碎, 准确称取约 1g 置于 200mL 容量的玻璃磨塞烧瓶中, 加水 100mL 塞紧, 将其放在 $40 \pm 2^\circ\text{C}$ 的水浴中一边不时地振荡混合一边萃取 1 小时, 乘热时用 G2 号玻璃漏斗过滤得到萃取液, 然后准确地量取该萃取液 5mL 及甲醛标准液 5mL⁽⁵⁾ 分别放进玻璃磨塞试管中, 每一试管中各加入乙酰丙酮溶液 5mL, 塞紧后振荡混合, 把试管放在 $40 \pm 2^\circ\text{C}$ 水浴上加热

30 分钟, 再放置 30 分钟。然后将 5mL 乙酰丙酮加入 5mL 水中分别放入试管, 进行同样操作后, 以它们作为对照标样, 用分光光度计, 根据其在 415nm 附近的最大吸收波长测定吸收光度 A 和 A_S 。

另取 5mL 萃取液置于玻璃磨塞试管中, 加入 5mL 水代替乙酰丙酮, 进行同样操作后, 把水作为对照标样, 使用与测定吸光度 A 和 A_S 时相同的波长来测定水的吸光度 A_0 。

接着进行确认试验, 如果确认在测定吸光度 A 及 A_S 时的波长处的吸收峰就是甲醛的吸收峰的话, 那么可用下列公式, 算出试样的游离甲醛含量, 计算到小数点以下 2 位。

$$A_p (\text{mg/kg}) = K \times \frac{A - A_0}{A_S} \times 100 \times \frac{1}{W}$$

式中: A_p ——试样中的游离甲醛含量 (mg/kg)

K ——甲醛标准液的浓度 ($\mu\text{g/mL}$)

A ——萃取液用乙酰丙酮试验溶液处理时的吸光度

A_0 ——萃取液用水处理时的吸光度

A_S ——甲醛标准液用乙酰丙酮试验溶液处理时的吸光度

W ——采取的试样量 (g)

注(15): 甲醛标准液的配制。

(a) 福尔马林的标定 准确量取符合 JIS K 8872[甲醛溶液 (福尔马林) (试剂)] 中特级品规格的福尔马林约 1g 加水配成 100 mL, 从中量取 10 mL, 加 0.1N 的碘溶液 50 mL, 再加 1N 的氢氧化钾溶液 20 mL 以后, 在常温下放置 15 分钟, 往其中加入稀硫酸 (日本药典试剂) 15 mL, 以淀粉试剂作为指示剂, 用 0.1N 的硫化硫酸钠滴定过量的碘。另外, 再用 10 mL 水进行空白试验。

福尔马林溶液中的甲醛含量按下式求出:

$$C(\%) = 1.5013 \times (V_0 - V) \times F \times \frac{1}{W}$$

式中: C ——福尔马林溶液中的甲醛含量 (%)

V_0 ——空白试验中 0.1N 硫代硫酸钠溶液滴定量 (mL)

V ——正式试验中 0.1N 硫代硫酸钠溶液滴定量 (mL)

F ——0.1N 硫代硫酸钠溶液的标准溶液浓度

W ——所取的福尔马林溶液量 (g)

备注: 0.1N 碘溶液、1N 氢氧化钾溶液、0.1N 硫代硫酸钠溶液的滴定及标定, 可以按照 JIS K 8006 (关于试剂含量试验中滴定操作的基本事项) 的规定, 或者使用日本药典定量分析用标

准溶液。

(b) 甲醛标准溶液 准确量取 (a) 中标定好的福尔马林溶液 $\frac{400}{C}$ g, 加入配成 100 mL, 再从配好的溶液中量取 10 mL, 用水稀释 10 倍量。反复进行稀释操作 4 次后的溶液即为甲醛标准溶液。

备注: 即这种甲醛标准溶液的 1mL 溶液中含有 $4\mu\text{g}$ 甲醛。

参考: 也可以从预先用已知浓度的甲醛溶液制成的检量曲线求出甲醛的浓度。

(c) 确认试验 量取 5 mL 萃取液放入玻璃磨塞试管中, 加入 1 mL 双甲酮·乙醇溶液⁽⁶⁾, 振荡混合; 将试管放在 $40\pm 2^\circ\text{C}$ 的水浴中加热 10 分钟, 再加入 5 mL 乙酰丙酮试验溶液, 振荡混合后再次放在 $40\pm 2^\circ\text{C}$ 的水浴中加热 30 分钟。然后, 用 5mL 水代替萃取液进行同样的操作, 以此作为对照标样测定其吸收光谱, 如果该吸收光谱与波长为 415nm 附近测定吸光度 A , A_0 或 A_5 时的吸收光谱不同, 那么吸光度 A , A_0 或 A_5 就是因甲醛吸收而产生的吸光度。

注(6): 双甲酮·乙醇溶液的配制 将 1g 双甲酮[JIS K 8479 5.5—1.3-环己二酮(双甲酮)(试剂)中规定的特级品]溶于乙醇[JIS K 8101 乙醇(99.5)(试剂)中规定的特级品]中, 配成 100 mL。

5.3.2 气相萃取法 应按下列步骤进行气相萃取。

以试样上取约 1g 的试验片, 注意不使其四周的纱线被拆散, 准确称重。用两根涤纶线栓在该试验片上, 然后将试验片夹在剩下的试样中, 装进聚氯乙烯塑料袋中, 在标准状态的试验室或规定的装置内放置 5 小时以上。

另外在萃取瓶(容积为 1 升的广口瓶)中放入 100 mL 水, 塞上装有旋塞的橡胶塞, 放进 $40\pm 2^\circ\text{C}$ 的恒温水格内, 往水槽中注入水到瓶颈部中央部位, 放置 10 分钟以上将萃取瓶加热, 从聚氯乙烯塑料袋中取出试验片, 打开萃取瓶的旋塞, 将橡胶塞拔出, 迅速放进试验片, 使涤纶吊线贴在橡胶塞上, 塞好塞子, 使试验片吊在瓶内, 关上旋塞⁽⁷⁾ (图 1)。

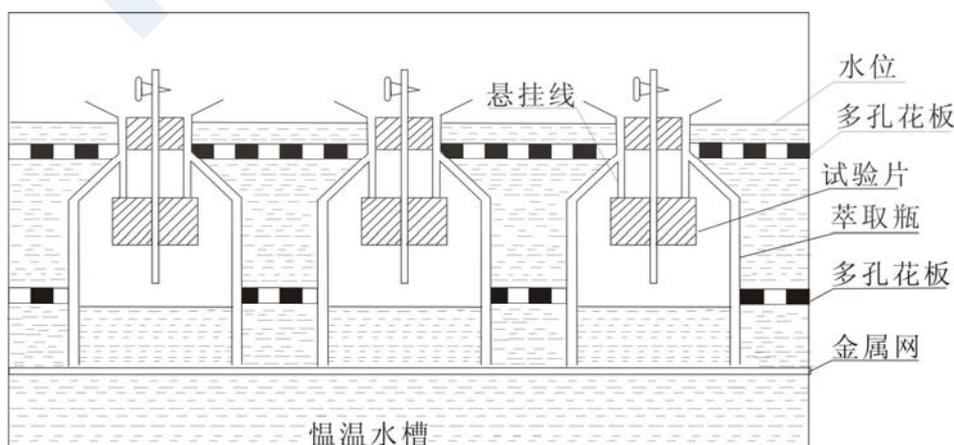


图 1

萃取瓶以这种状态, 在恒温水槽保持 $40 \pm 2^\circ\text{C}$ 的温度下, 放置 5 小时后, 取出橡胶塞和试验片, 再塞好塞子, 使瓶慢慢倾斜, 用瓶内的水洗净内壁作为萃取液。

取 1mL 萃取液放入试管内, 加入 1mL 5% 的铬变酸溶液⁽⁸⁾, 边摇动边加入 5mL 浓硫酸⁽⁹⁾, 在沸腾水浴中煮沸 30 分钟使之发色。将发色液冷却至室温, 倒入 25mL 的烧杯中, 加水配成 25mL, 并用 10mL 水进行同样的操作处理, 以此作为对照标样, 使用分光光度计测定其在 570nm 波长附近的吸光度, 由预先画好的检量曲线⁽¹⁰⁾ 求出萃取液中的甲醛浓度, 再按下式算出试样中的游离甲醛含量。对 3 块试验片进行相同的试验, 求其平均值, 并计算到整数位。

$$A(\text{mg/kg}) = \frac{B \times 100}{W}$$

式中: A——试样中的游离甲醛含量 (mg/kg)

B——由检量线求出的萃取液中甲醛的浓度 (mg/kg)

W——所取的试样量 (g)

注(7): 把试验片放入萃取瓶的时候, 如瓶颈部内壁潮湿, 应用滤纸擦试干, 以免水份吸附在试验片上, 并且将试验片吊在瓶内的时候, 也应悬空吊挂不使其与吸收液或瓶内壁的水相接触。

注(8): 铬变酸应使用 JIS K 8316[铬变酸钠 (2 水化合物) (铬变酸钠) (试剂)] 中规定的特级品。

注(9): 浓硫酸应使用 JIS K 8951[硫酸 (试剂)] 中规定的特级品。

注(10): 检量线是用已知浓度的甲醛水溶液, 进行与萃取相同的操作处理后测定吸光度, 再根据甲醛浓度对吸光度的检量表绘制而成。

5.4 氯损试验

5.4.1 试样尺寸 试验用的试样应按照第 3 条的规定, 在纵向裁取约 35.5 cm 长, 在纬向上裁取约 20.3 cm 长的试样。如对纬向的试样进行试验时, 则上述尺寸应在纬向上裁取约 35.5 cm 长, 在经向上裁取 20.3 cm 长。

5.4.2 氯处理 按下列步骤进行氯处理。

(1) **试样的润湿前处理** 在 800 mL 烧杯中加入为试样质量的 50 倍的水, 将试样在 $71 \pm 3^\circ\text{C}$ 温度下一边不停地搅动一边浸泡处理 3 分钟, 使其完全润湿。取出试样澄干水分, 在室温下冷却。当试样难以润湿时, 可用非离子型浸透剂的 0.1% 水溶液进行相同处理后取出, 用冷水轻轻洗净后澄干。

(2) **氯处理液的配制** 氯处理时, 需将含有效氯约 7% 的次氯酸钠溶液, 用碘化钾

《JIS K 8913[碘化钾(试剂)]中规定的特级品》和硫代硫酸钠(结晶)《JIS K 8637[硫代硫酸钠(试剂)]中规定的特级品》进行滴定,测定其浓度,然后配制成含有效氯 0.25%、pH9.5±0.1 的氯处理液⁽²¹⁾。

注(21): 氯处理液的配制按下列方式进行:

取试样约 15 mL,准确称其质量,迅速移到 1 升的容量瓶中,用水稀释至刻度线,充分振荡摇匀。取 50 mL 该溶液置于 300 mL 的三角烧杯中,加入 2g 碘化钾,再加入 10 mL 醋酸(1+1),然后用 0.1N 硫代硫酸钠溶液滴定,待溶液呈浅黄色后加入 1 mL 淀粉溶液,继续滴定到生成的蓝色消失为止,按下式算出有效氯含量(%)。

另外再按相同条件对碘化钾进行空白试验,扣除其用量。

$$H = \frac{0.003545 \times G}{S \times \frac{50}{1000}} \times 100$$

式中: H——有效氯含量(%) G——0.1N 硫代硫酸钠溶液用量(mL)

S——试样的质量(g)

然后,按下式算出配制 1 升含有效氯 0.25%的溶液所必需的次氯酸钠原始溶液的克数:

$$G = \frac{1000 \times 0.25}{H}$$

式中: G——次氯酸钠原始溶液的质量(g) H——测出的有效氯含量(%)

将按照上述方法算出的次氯酸钠原始溶液量加到 900 mL 水中,用碳酸氢钠《JIS K 8622[碳酸氢钠(重碳酸钠)(试剂)]中规定的特级品》或无水碳酸钠(JIS K 8625 中规定的特级品)配成 pH 为 9.5±0.1,加水兑到 1 升,最后再确定其 pH 值。

(3) 处理 取质量为试样质量之 50 倍的氯处理液置于 800 mL 的烧杯中,把它预先调节到 25±1°C。然后把经过前处理的试样迅速投入其中,一边不时地搅动一边进行氯处理。15 分钟后取出试样,用轧水机除去多余的氯溶液,注意不使其产生折皱。

(4) 水洗、干燥 氯处理结束之后,将试样迅速投入保持在 21~32°C 的、为其质量 50 倍量的水中,一边不停地搅动,一边洗涤 2 分钟,然后从水中取出试样,用轧水机脱水,注意不使其产生折皱。接着换水,反复进行同样的操作 5 次后停止水洗。把试样用金属丝悬挂起来或摊平在金属网上晾干。不能烘干或熨干。

备注: 应当使用不腐蚀的金属丝或金属网。

5.4.3 烫焦氯损试验 从经过氯处理的试样上裁取大小约 35 cm×3 cm 的试验片 5 块,每块试验片的四周折去相同数量的纱线,使其大小准确地达到 300 mm×25 mm。

接着, 将每块试验片段对半裁成 150 mm×25 mm 的大小, 其中 1 块用作烫焦氯损试验, 另一块作为对照标样。

制备好的试验片应在试验之前置于标准状态环境中达到含湿平衡后供试验用。

烫焦氯损试验之前, 应将烫焦氯损试验仪的加热板 (约 30 cm×100 mm) 预先加热调节到 185±1℃, 把 1 块上述的烫焦氯损试验用试验片, 象图 2 所示的那样, 呈直角地贴在热板上, 熨烫 30 秒钟, 使试验片中央部位的整幅都能进行烫焦试验。

该试验片在拉伸强力试验之前, 应放置在标准状态环境中达到含湿平衡后, 供烫焦试验用。

5.4.4 拉伸强力试验 将按照 5.4.3 的规定进行过烫焦试验的试验片及只经过氯处理的试验片, 按 5.6 的规定分别测定其拉伸强力, 求出各组的平均值, 再按下式算出由于吸附了氯而造成的拉伸强力降低率 (%)。

$$A(\%) = \frac{T_C - T_{CS}}{T_C} \times 100$$

式中: A——由于吸附氯造成的拉伸强力降低率 (%)

T_C ——经过氯处理但未经烫焦氯损试验的试验片的拉伸强力平均值。

T_{CS} ——经过氯处理和烫焦氯损试验的试验片的拉伸强力平均值。

5.4.5 着色度的评定 按照 JIS L 0801[色牢度试验方法通则]之 10 的规定, 评定试样用上述方法进行烫焦氯损试验后的这一部分的着色度。评定标准如下, 但仅适用于白地试样。

着色的评定标准

等级	评定标准
1	着色程度等于或超过评定沾色用灰色样卡 1 号
2	着色程度等于评定沾色用灰色样卡 2 号
3	着色程度等于评定沾色用灰色样卡 3 号
4	着色程度等于评定沾色用灰色样卡 4 号
5	着色程序等于评定沾色用灰色样卡 5 号

参考:

(1) 试样或整理剂有可能受热而损伤时, 则应按照上述氯处理的方法, 仅用水进行处理, 并按正式算出因热影响而造成的拉伸强力降低率。

$$A(\%) = \frac{T_w - T_{ws}}{T_w} \times 100$$

式中: A——因烫焦氯损试验引起的拉伸强力降低率 (%)

T_w ——经过水处理但未经烫焦氯损试验的试样的拉伸强力平均值。

T_{ws} ——经过水处理和烫焦氯损试验的试样的拉伸强力平均值。

(2) 欲求同一整理织物经过氯处理试样对未经氯处理试样的拉伸强力降低率时,可按下列式计算:

$$A(\%) = \frac{T_{H_2O} - T_{CL}}{T_{H_2O}} \times 100$$

式中: A——因氯吸附而造成的拉伸强力降低率 (%)

T_{CL} ——经过氯处理和烫焦试验的试样的拉伸强力平均值。

T_{H_2O} ——经过水处理和烫焦氯损试样的试样的拉伸强力平均值。

在这种场合下未经氯处理试验片的制备,可用上述氯处理试样相同大小的试验片,按照氯处理的方法,但只是用水代替次氯酸钠溶液进行处理后进行烫焦试验。

5.5 防皱率

5.6 拉伸强力及伸长率

5.7 撕破强力

5.8 胀破强力

5.9 磨损强力

5.10 伸长弹性率

5.11 硬挺度

5.12 吸水性

5.13 抗水性

5.5~5.13 各项按下列试验方法进行,但同一种试验项目中有两种以上试验方法时,应注明所用的方法。

(1) **机织物** 按 JIS L 1096[普通织物试验方法]的规定进行试验。

(2) **针织物** 按 JIL L 1018[针织坯布试验方法]的规定进行试验。

5.14 收缩率 按 JIS L 1042[织物收缩率试验方法]的规定进行试验。

5.15 洗涤后折皱程度的评定 按 JIS L 1096 的规定进行试验。

5.16 色牢度 按下列规定进行。但应注明试验项目的种类及条件。

(1) **耐光色牢度** 按 JIS L 0841[耐光色牢度试验方法]、JIS L 0842[耐光(碳弧灯光)色牢度试验方法]、JIS L 0843《耐光(氙弧光)色牢度试验方法》的规定进行试验。

- (2) **耐洗色牢度** 按 JIS L 0844[耐洗涤色牢度试验方法]的规定进行试验。
- (3) **耐热水色牢度** 按 JIS L 0845[耐热水色牢度试验方法]的规定进行试验。
- (4) **耐水色牢度** 按 JIS L 0846[耐水色牢度试验方法]的规定进行试验。
- (5) **耐汗渍色牢度** 按 JIS L 0848[耐汗渍色牢度试验方法]的规定进行试验。
- (6) **耐摩擦色牢度** 按 JIS L 0849[耐摩擦色牢度试验方法]的规定进行试验。
- (7) **耐熨烫色牢度** 按 JIS L 0850[耐熨烫色牢度试验方法]的规定进行试验。
- (8) **耐氯漂白色牢度** 按 JIS L 0856[耐氯漂白色牢度试验方法]的规定进行试验。
- (9) **耐干洗色牢度** 按 JIS L 0860[耐干洗色牢度试验方法]的规定进行试验。
- (10) **耐有机溶剂色牢度** 按 JIS L 0861[耐有机溶剂色牢度试验方法]的规定进行试验。

附件 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）》

GB/T 2912.1—1998 代替 GB/T 2912—1982

前 言

1.1 经各种染整加工（树脂整理、固色处理、涂料印花等）后的织物，在穿着和贮存过程中，在温度和湿度的作用下，会不同程度地释放出甲醛，污染环境，刺激人体，影响健康，许多国家都对织物释放甲醛严格控制。

2.1 本标准等效采用 ISO/FDIS 14184-1：1997《纺织品 甲醛的测定 第 1 部分：游离水解的甲醛（水萃取法）》。

3.1 GB/T 2912.2—1998 提供了测定释放甲醛的方法。

4.1 本标准除了在甲醛标准溶液的工作曲线浓度范围、样品保存方法、乙酰丙酮试剂配制后使用时间等方面与原 GB/T 2912—1982 稍有变化外，还增加了怀疑显色的颜色不是来自于甲醛时，可用双甲酮乙醇溶液进行确认试验的内容。

5.1 本标准附录 A 是标准的附录，附录 B 是提示的附录。

6.1 本标准自生效之日起，代替 GB/T2912—1982。

7.1 本标准由原中国纺织总会提出。

8.1 本标准由全国纺织品标准化技术委员会基础标准分会归口。

9.1 本标准起草单位：上海纺织科学研究院。

10.1 本标准主要起草人：周静华。

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)

Textiles—Determination of formaldehyde—Part 1:
Free and hydrolized formaldehyde
(Water extraction method)

0 告诫

如若未采取适当的预防措施, 本标准中所使用的物质和程序有可能造成对健康的危害。这仅指在技术上的适当性, 使用者仍负有在任何阶段的关于健康和安全方面的法律责任。执行本规定的人员必须是合格并有经验者。

1 范围

本标准规定了通过水解作用萃取游离甲醛总量的测定方法。

本标准适用于任何状态的纺织品的试验。此方法适用于游离甲醛含量为 20mg/kg 到 3500mg/kg 之间的纺织品。

2 引用标准

下列标准所包含的条文, 通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时, 所示版本均为有效。所有标准都会被修订, 使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB 6529—1986 纺织品的调湿和试验用标准大气

GB/T 6682—1992 分析实验室用水规格和试验方法

3 原理

经过精确称量的试样, 在 40℃ 水浴中萃取一定时间, 从织物上萃取的甲醛被水吸收, 然后萃取液用乙酰丙酮显色, 显色液用分光光度计比色测定其甲醛含量。

4 试剂

所有试剂均采用分析纯, 所有用水约为 3 级水 (GB/T 6682—1992)。

4.1 乙酰丙酮试剂 (纳氏试剂)

在 1000mL 容量瓶中加入 150g 乙酸铵, 用 800mL 水溶解, 然后加 3mL 冰乙酸和 2mL 乙酰丙酮, 用水稀释至刻度, 用棕色瓶贮存。

注 1: 贮存开始 12h 颜色逐渐变深, 为此, 用前必须贮存 12h, 试剂 6 星期内有效。经长时期贮

存后其灵敏度会稍起变化, 故每星期应画一校正曲线与标准曲线校对为妥。

4.2 甲醛溶液, 浓度约 37% (m/V 或 m/m)。

4.3 双甲酮 (dimedone) 乙醇溶液

1g 双甲酮 (二甲基-二羟基-间苯二酚或 5, 5-二甲基-环己二酮) 用乙醇溶解并稀释至 100mL。用前即配。

5 设备

5.1 50mL, 250mL, 500mL, 1000mL 容量瓶。

5.2 250mL 碘量瓶或带盖三角烧瓶。

5.3 1mL, 5mL, 10mL 和 25mL 单标移液管及 5mL 刻度移液管。

注 2: 可以使用一种与手工移液管同样精确的自动吸液系统。

5.4 10mL, 50mL 量筒。

5.5 分光光度计 (波长 412nm)。

5.6 试管及试管架。

5.7 恒温水浴锅, (40±2) °C。

5.8 2 号玻璃漏斗式滤器。

5.9 天平, 精确至 0.2mg。

6 甲醛标准溶液的配制和标定

6.1 约 1500 μg/ml 甲醛原液的制备: 用水稀释 3.8ml 甲醛溶液 (4.2) 至 1L, 用标准方法测甲醛原液浓度 (见附录 A)。记录该标准原液的精确浓度, 该原液可贮存四星期, 用以制备标准稀释液。

6.2 稀释

若用 1g 试验样品和 100mL 水, 试验样品中对应的甲醛浓度将是标准溶液中精确浓度的 100 倍。

6.2.1 标准溶液 (S2) 的制备

在容量瓶中将 10mL 按 6.1 准备的滴定过的标准原液 (含甲醛 1.5mg/mL) 用水稀释至 200mL, 此溶液含甲醛 75mg/L。

6.2.2 校正溶液的制备

根据标准溶液 (S2) 制备校正溶液。在 500mL 容量瓶中用水稀释下列所示溶液中至少 5 种溶液:

1mL S2 至 500 mL, 包含 0.15 μg 甲醛/ mL≡15mg 甲醛/kg 织物

2 mL S2 至 500 mL, 包含 0.30 μg 甲醛/ mL≡30mg 甲醛/kg 织物

5 mL S2 至 500 mL, 包含 0.75 μg 甲醛/ mL≡75mg 甲醛/kg 织物

10 mL S2 至 500 mL, 包含 1.50 μg 甲醛/ mL≡150mg 甲醛/kg 织物

15 mL S2 至 500 mL, 包含 2.25 μg 甲醛/ mL \equiv 225mg 甲醛/kg 织物

20 mL S2 至 500 mL, 包含 3.00 μg 甲醛/ mL \equiv 300mg 甲醛/kg 织物

30 mL S2 至 500 mL, 包含 4.50 μg 甲醛/ mL \equiv 450mg 甲醛/kg 织物

40 mL S2 至 500 mL, 包含 6.00 μg 甲醛/ mL \equiv 600mg 甲醛/kg 织物

计算工作曲线 $y=a+bx$, 此曲线用于所有测量数值, 如果试验样品中甲醛含量高于 500mg/kg, 稀释样品溶液。

注 3: 若要使校正溶液中的甲醛浓度和织物试验溶液中浓度相同, 须进行双重稀释。如果每千克织物中含有 20mg 甲醛, 用 100mL 水萃取 1.00g 样品溶液中含有 20 μg 甲醛, 以此类推, 则 1mL 试验溶液中的甲醛含量为 0.2 μg 。

7 试样的准备

样品不需调湿, 因为与调湿有关的干度和湿度可影响样品中甲醛的含量, 在测试以前, 把样品贮存进一个容器。

注 4: 可以把样品放入一聚乙烯包装袋里贮藏, 外包铝箔, 其理由是这样贮藏可预防甲醛通过包装的气孔散发。此外, 如果直接接触, 催化剂及其他留在整理过的未清洗织物上的化合物会和铝箔发生反应。

剪碎后的试样 1g (精确至 10mg), 分别放入 250mL 带塞子的碘量瓶或三角烧瓶 (5.2) 中, 加 100mL 水, 盖紧盖子, 放入 (40 \pm 2) $^{\circ}\text{C}$ 水浴 (60 \pm 5) 分钟, 每 5 分钟摇瓶一次, 用过滤器 (5.8) 过滤至另一碘量瓶中。如果甲醛含量太低, 增加试样量至 2.5g, 以确保测试的准确性。

若出现异议, 则使用一调湿过的相同样品来计算一个校正系数, 用于校正试验中所用试样。

从样品上剪下的试验样品, 立即称量, 并在调湿 (根据 GB 6529) 后再次称量, 用这些数值计算出校正系数, 用于计算样品溶液中使用的试样调湿后的质量。

8 操作程序

8.1 用单标移液管吸取 5mL 过滤后的样品溶液和 5mL 标准甲醛溶液放入不同的试管 (5.6) 中, 分别加 5mL 乙酰丙酮溶液 (4.1) 摇动。

8.2 首先把试管放在 (40 \pm 2) $^{\circ}\text{C}$ 水浴中显色 (30 \pm 5) 分钟, 然后取出, 常温下放置 (30 \pm 5) 分钟, 用 5mL 蒸馏水加等体积的乙酰丙酮作空白对照, 用 10mm 的吸收池在分光光度计 412nm 波长处测定吸光度。

8.3 如预期从织物上萃取的甲醛量超过 500mg/kg, 或试验采用 5: 5 比例, 计算值超过 500mg/kg 时, 稀释萃取液使之吸光度在工作曲线的范围中 (在计算结果时, 要考虑稀释因素)。

8.4 考虑到样品溶液的不纯或褪色, 取 5mL 样品溶液放入另一试管, 加 5mL 水 (第 4 章) 代替乙酰

丙酮, 用与 8.2 相同的方法处理及测量此溶液的吸光度, 用水 (第 4 章) 作对照。

8.5 做三个平行试验

注意: 将已显现出的黄色暴露于阳光下一段时间会造成褪色, 如果显色后, 在强烈阳光下试管读数有明显延迟 (例如 1h), 则需要采取措施保护试管, 比如用不含甲醛的遮盖物遮盖试管。否则若需要延迟读数, 颜色可稳定一段时间 (至少过夜)。

8.6 如果怀疑吸收不是来自于甲醛而是使用例如有颜色的试剂, 用双甲酮进行一次确认试验 (8.7)。

注 5: 双甲酮与甲醛反应, 将看不到在甲醛反应产生的颜色。

8.7 双甲酮确认试验: 取 5mL 样品溶液入一试管 (必要时稀释, 见 8.3), 加 1mL 双甲酮乙醇溶液并摇动, 把溶液放入 (40 ± 2) °C 水浴 (10 ± 1) 分钟, 加 5mL 乙酰丙酮试剂摇动, 继续放入 (40 ± 2) °C 水浴 (30 ± 5) 分钟, 取出试管室温下放置 (30 ± 5) 分钟。测量用相同方法制成的对照溶液的吸光度, 对照溶液用水 (第 4 章) 而不是用样品溶液, 来自甲醛在 412nm 的吸光度将消失。

9 结果的计算和表示方法

各试验样品用式 (1) 来校正样品吸光度:

$$A = A_s - A_b - (A_d) \dots\dots\dots (1)$$

式中: A——校正吸光度;

A_s ——试验样品中测得的吸光度;

A_b ——空白试剂中测得的吸光度;

A_d ——空白样品中测得吸光度 (仅用于变色或沾污的情况下)。

用校正后的吸光度数值, 通过工作曲线查出甲醛含量, 用 $\mu\text{g/mL}$ 表示。

用式 (2) 计算从每一样品中萃取的甲醛量:

$$F = \frac{C \times 100}{m} \dots\dots\dots (2)$$

式中: F——从织物样品中萃取的甲醛含量, mg/kg;

C——读自工作曲线上的萃取的甲醛浓度, mg/L;

m——试样的质量, g。

计算三次结果的平均值。

10 试验报告

试验报告要包括下列内容:

- a) 本标准号;
- b) 来样日期、试验前的贮存方法及试验日期;
- c) 试验样品的说明和包装方法;

- d) 试验样品的总量和校正系数；
- e) 工作曲线的范围；
- f) 从样品中萃取的甲醛含量，mg/kg；
- g) 指定程序中产生的偏差。



附录 A

(标准的附录)

甲醛原液的标准化

A1 总则

含量约 1500 μ g/mL 的甲醛原液必须精确地标准化, 这是为了做一精确的工作曲线用于比色分析中。

A2 原理

一整分量原液与过量的硫酸钠反应, 用标准酸液在百里酚酞指示下进行反滴定。

A3 设备

A3.1 10mL 单标移液管。

A3.2 50mL 单标移液管。

A3.3 50mL 滴定管。

A3.4 150mL 三角烧瓶。

A4 试剂

A4.1 亚硫酸钠 [$c(\text{Na}_2\text{SO}_3)=1\text{mol/L}$]: 每升水 (第 4 章) 溶解 126g 无水亚硫酸钠。

A4.2 百里酚酞指示剂: 10g 百里酚酞溶解于 1L 乙醇溶液中。

A4.3 硫酸: $c(\text{H}_2\text{SO}_4)=0.01\text{mol/L}$ 。

注: 可以从化学品供应公司购得或用标准氢氧化钠溶液标定。

A5 操作程序

移取 50mL 亚硫酸钠 (A4.1) 入三角烧瓶 (A3.4) 中, 加百里酚酞指示剂 (A4.2) 2 滴, 如需要, 加几滴硫酸 (A4.3) 直至蓝色消失。

移 10mL 甲醛原液至瓶中 (蓝色将再出现), 用硫酸 (A4.3) 滴定至蓝色消失, 记录用酸体积。

注

1、硫酸溶液的体积约 25mL。

2、可使用校正 pH 值来代替百里酚酞指示剂, 在此情况下, 终点为 $\text{pH}=9.5$ 。

上述操作程序重复进行一次。

A6 计算

1mL 0.01 mol/L 硫酸相当于 0.6mg 甲醛。

用式 (A1) 计算原液中甲醛浓度:

$$\text{甲醛浓度} (\mu\text{g/mL}) = \frac{\text{硫酸用量}(\text{mL}) \times 0.6 \times 1000}{\text{甲醛原液用量}(\text{mL})} \dots\dots\dots (\text{A1})$$

计算结果的平均值，并用根据（A1）得出的浓度绘制用于比色计分析的工作曲线。



附录 B

（指示的附录）

方法精确性参考资料

本标准试验方法是根据一个芬兰方法，其试验的精确度取决于样品的甲醛含量。

甲醛含量, mg/kg	精确度, %
1000	0.5
100	2.5
20	15
10	80

甲醛的含量低于 20mg/kg 变化是看不出的。

注：GB/T2912.1 方法中的校正曲线与用上面提到的结果制成的曲线不同。

附件 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）》

GB/T 2912.2—1998 代替 GB/T 2912—1982

前 言

11.1 经各种染整加工（树脂整理、固色处理、涂料印花等）后的织物，在穿着和贮存过程中，在温度和湿度的作用下，会不同程度地释放出甲醛，污染环境，刺激人体，影响健康，许多国家都对织物释放甲醛严格控制。

12.1 本标准等效采用 ISO/FDIS 14184-2：1998《纺织品 甲醛的测定 第 2 部分：释放甲醛（蒸气吸收法）》。

13.1 GB/T 2912.1—1998 提供了水萃取法测定游离水解甲醛的方法。

14.1 本标准在甲醛标准溶液的工作曲线浓度范围、样品保存方法、乙酰丙酮试剂配制后使用时间及用量、试验温度和时间等方面与原 GB/T 2912—1982 有些变化。

15.1 本标准附录 A 是标准的附录，附录 B、附录 C 是提示的附录。

16.1 本标准自生效之日起，代替 GB/T 2912—1982。

17.1 本标准由原中国纺织总会提出。

18.1 本标准由全国纺织品标准化技术委员会基础标准分会归口。

19.1 本标准起草单位：上海纺织科学研究院。

20.1 本标准主要起草人：周静华。

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）

Textiles—Determination of formaldehyde—Part 2:
Released formaldehyde (Vapour absorption method)

0 告诫

如若未采取适当的预防措施，本标准中所使用的物质和程序有可能造成对健康的危害。这仅指在技术上的适当性，使用者仍负有在任何阶段的关于健康和安全方面的法律责任。执行本规定的人员必须是合格并有经验者。

1 范围

本标准规定了任何状态的纺织品在加速贮存条件下用蒸气吸收法测定释放甲醛量的方法。

本标准适用于释放甲醛含量为 20mg/kg 到 3500mg/kg 之间的纺织品。

2 引用标准

下列标准所包含的条文，通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时，所示版本均为有效。所有标准都会被修订，使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB 6529—1986 纺织品的调湿和试验用标准大气

GB/T 6682—1992 分析实验室用水规格和试验方法

3 原理

一个已称重的织物试样，悬挂于密封瓶中的水面上，瓶放入控温烘箱内规定时间，被水吸收的甲醛，用乙酰丙酮显色，显色液用分光光度计比色测定其甲醛含量。

4 试剂

所有试剂均采用分析纯，所有用水约为 3 级水（GB/T 6682—1992）。

4.1 乙酰丙酮试剂（配制方法见 GB/T 29812.1—1998 中 4.1）。

附录 B 描述了用铬变酸（chromotropic acid）方法替代乙酰丙酮试剂。

4.2 甲醛溶液，浓度约 37%（*m/V* 或 *m/m*）。

5 设备

5.1 玻璃（保存）广口瓶，1L，有密封盖（见图 1）。

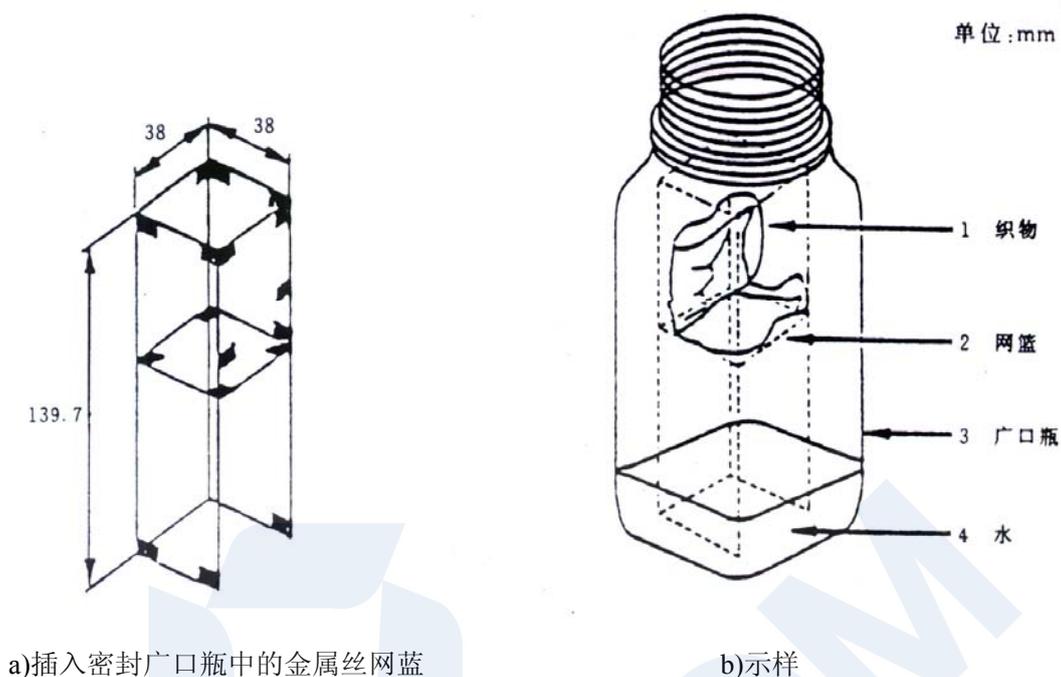


图 1

5.2 小型金属丝网篮, 如图 1a)(或其他可悬挂织物于瓶内水上部的适当工具。作为金属丝网篮的变通方法, 可用双股缝线将折成两半的织物围系起来, 挂于水面上, 线头系牢于瓶盖顶部)。

5.3 50mL, 250mL, 500mL, 1000mL 容量瓶。

5.4 1mL, 5mL, 10mL, 15mL, 20mL, 25mL, 30mL, 和 50mL 单标移液管。

5.5 电热鼓风箱, (49 ± 2) °C。

5.6 分光光度计, 波长 412nm。

5.7 10mL, 50mL 量筒。

5.8 试管及试管架。

5.9 恒温水浴锅, (40 ± 2) °C。

5.10 天平, 精确至 0.2mg。

6 甲醛标准溶液的配制和标定

6.1 甲醛原液的制备: 见 GB/T 2912.1—1998 中 6.1。

6.2 稀释: 见 GB/T 2912.1—1998 中 6.2。

6.2.1 标准溶液 (S2) 的制备: 见 GB/T 2912.1—1998 中 6.2.1。

6.2.2 校正溶液的制备:

根据标准溶液 (S2) 制备校正溶液。在 500mL 容量瓶中用水稀释下列所示溶液中至少 5 种溶液:

1mL S2 至 500 mL, 包含 0.15 μ g 甲醛/mL \equiv 7.5mg 甲醛/kg 织物

2mL S2 至 500 mL, 包含 0.30 μ g 甲醛/mL \equiv 15mg 甲醛/kg 织物

5mL S2 至 500 mL, 包含 0.75 μ g 甲醛/mL \equiv 37.5mg 甲醛/kg 织物

10 mL S2 至 500 mL, 包含 1.5 μ g 甲醛/mL \equiv 75mg 甲醛/kg 织物

15 mL S2 至 500 mL, 包含 2.25 μ g 甲醛/mL \equiv 112.5mg 甲醛/kg 织物

20 mL S2 至 500 mL, 包含 3.00 μ g 甲醛/mL \equiv 150mg 甲醛/kg 织物

30 mL S2 至 500 mL, 包含 4.50 μ g 甲醛/mL \equiv 225mg 甲醛/kg 织物

40 mL S2 至 500 mL, 包含 6.00 μ g 甲醛/mL \equiv 300mg 甲醛/kg 织物

计算工作曲线 $y=a+bx$, 此曲线用于所有测量数值, 如果试验样品中甲醛含量高于 500mg/kg, 稀释样品溶液。

注 1: 若要使校正溶液中的甲醛浓度和织物试验溶液中的浓度相同, 须进行双重稀释。如果织物中含有 20mg 甲醛/kg, 用 50mL 水萃取 1.00g 样品溶液中含有 20 μ g 甲醛, 以此类推, 则 1mL 试验溶液中的甲醛含量为 0.4 μ g。

7 试样的准备

样品不需调湿, 因为与调湿有关的干度和湿度可影响样品中甲醛的含量, 在测试以前, 把样品贮存进一个容器。

每块试样剪成 1g 左右, 然后精确称至 ± 10 mg。

注 2: 可以把样品放入一聚乙烯袋里贮藏, 外包铝箔, 其理由是这样贮藏可预防甲醛通过包袋的气孔散发。此外, 如果直接接触, 催化剂及其他留在整理过的未清洗织物上的化合物会和铝箔发生反应。

注 3: 每块试样平行试验三次。

8 操作程序

8.1 每只试验瓶底放 50mL 水, 用金属丝网篮或其他手段次一块试样悬于每瓶水面之上, 盖紧瓶盖, 放入 (49 ± 2) $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中 $20\text{h} \pm 15$ 分钟, 取出试瓶, 冷却 (30 ± 5) 分钟, 从瓶中取出试样和网篮或其他支持件, 再盖紧瓶盖, 将瓶摇动以混和瓶侧任何凝聚物。

8.2 将 5mL 乙酰丙酮试剂(4.1)移入适量试管或其他合适烧瓶, 并在一只另外的试管中注入 5mL 乙酰丙酮试剂作空白试验, 从每只样品保持瓶中吸入 5mL 萃取液加至试管中, 做空白试验则加 5mL 蒸馏水于试管中, 混和, 摇匀, 将试管放入 (40 ± 2) $^{\circ}\text{C}$ 水浴中 (30 ± 5) 分钟, 冷却, 在波长 412nm 处测吸光度, 用吸光度在甲醛标准溶液工作曲线上查得对应的样品溶液中的甲醛含量 (μ g/mL)

8.3 同 GB/T 2912.1—1998 中 8.3。

注意: 将已显现出的黄色暴露于阳光下一段时间会造成褪色, 如果显色后, 在强烈阳光下试管读数有明显延迟 (例如 1h), 则需要采取措施保护试管, 比如用不含甲醛的遮盖物遮盖试管。否则若需要延迟读数颜色可稳定一段时间 (至少过夜)。

9 结果的计算和表示方法

用式 (1) 计算织物样品中的甲醛含量。

$$F = \frac{C \times 50}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中: F——织物样品中的甲醛含量, mg/kg;

C——读自工作曲线上的萃取液中的甲醛浓度, mg/L;

m——试样的质量, g。

10 试验报告

试验报告要包括下列内容:

- a) 本标准号;
- b) 来样日期、试验前的贮存方法及试验日期;
- c) 试验样品的说明和包装方法;
- d) 试验样品的量;
- e) 工作曲线的范围;
- f) 从样品中萃取的甲醛含量, mg/kg;
- g) 指定程序中产生的偏差。

附录 A

(标准的附录)

甲醛原液的标准化

A1 总则

含量约 1500 μ g/mL 的甲醛原液必须精确地标准化, 这是为了做一精确的工作曲线用于比色分析中。

A2 原理

一整分量原液与过量的硫酸钠反应, 用标准酸液在百里酚酞指示下进行反滴定。

A3 设备

A3.1 10mL 单标移液管。

A3.2 50mL 单标移液管。

A3.3 50mL 滴定管。

A3.4 50mL 三角烧瓶。

A4 试剂

A4.1 亚硫酸钠 [$c(\text{Na}_2\text{SO}_3)=1\text{mol/L}$]: 每升水 (第 4 章) 溶解 126g 无水亚硫酸钠。

A4.2 百里酚酞指示剂: 10g 百里酚酞溶解于 1L 乙醇溶液中。

A4.3 硫酸: $c(\text{H}_2\text{SO}_4)=0.01\text{mol/L}$ 。

注: 可以从化学品供应公司购得或用标准氢氧化钠溶液标定。

A5 操作程序

移取 50mL 亚硫酸钠 (A4.1) 入三角烧瓶 (A3.4) 中, 加百里酚酞指示剂 (A4.2) 2 滴, 如需要, 加几滴硫酸 (A4.3) 直至蓝色消失。

移 10mL 甲醛原液至瓶中 (蓝色将再出现), 用硫酸 (A4.3) 滴定至蓝色消失, 记录用酸体积。

注

1、硫酸溶液的体积约 25mL。

2、可使用校正 pH 值来代替百里酚酞指示剂, 在此情况下, 最终点为 $\text{pH}=9.5$ 。

上述操作程序重复进行一次。

A6 计算

1 mL 0.01mol/L 硫酸相当于 0.6mg 甲醛。

用式（A1）计算原液中甲醛浓度：

$$\text{甲醛} (\mu\text{g/mL}) = \frac{\text{硫酸用量}(\text{mL}) \times 0.6 \times 1000}{\text{甲醛原液用量}(\text{mL})} \dots\dots\dots (\text{A1})$$

计算结果的平均值，并用根据式（A1）得出的浓度绘制备用于比色计分析的工作曲线。



附录 B

(提示的附录)

用铬变酸替代乙酰丙酮试剂操作程序

B1 试剂

B1.1 铬变酸 50g/L, 新配的水溶液, 如需要, 用前过滤。

注: 此试剂作为测定甲醛的钠盐, 它的质量好坏, 变化是明显的, 每新购一批药品要做一新的校正曲线, 溶液超过 12h 要重配。

B1.2 经浓缩的硫酸 (密度 1.84g/L), 分析纯。

B1.3 硫酸 $[c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 7.5 \text{ mol/L}]$: 经浓缩的硫酸(B1.2) (750g, 405mL) 小心地加入水中, 冷却, 用水稀释至 1L, 并在用前冷却。

B2 操作程序

B2.1 吸可被 1.0 mL 整除的液体(从 8.1 取)至一试管, 向这液体加 4.0 mL, 7.5 mol/L 硫酸(B1.3), 1.0 mL, 50 g/L 铬变酸溶液 (B1.1) 和 5.0 mL 经浓缩的硫酸 (B1.2), 加好每一样东西后, 彻底混合试管中的物质, 至少等 2 分钟, 再加下一试剂。

B2.2 支撑此管子, 使之垂直于沸水浴中 (水浴的液面应超过管子溶液的液面) (30±1) 分钟。冷却后, 转移这溶液至 50 mL 容量瓶中, 加蒸馏水至刻度, 摇动, 冷却瓶子及容量瓶中的东西至室温, 至少 1h, 如需要, 加更多的水至该度。

B2.3 用分光光度仪或比色计在 570nm 测吸光度, 把稀释液放入 10 mm 测定池中与由 1.0 mL 水, 4.0 mL, 7.5 mol/L 硫酸, 1.0 mL 50 g/L 铬变酸溶液和 5.0 mL 经浓缩的硫酸制成的空白液作对比。

如果吸光度超过 1.0, 用可被 0.5 mL 整除的最初的液体加 0.5 mL 水再重新进行比色测定。

注:

1 在甲醛浓度高时, 吸光度与浓度之间的关系是非线性的, 也可能会出现其他颜色, 因此在测量吸光度超过 1.0 时, 操作程序在溶液用水稀释后再重复一次, 总体积用水补足至 1.0 mL。

2 发色后 4h 内吸光度不变。

3 如果吸光度低于 0.1, 可在溶液被稀释至 50 mL 以前吸光度来提高操作程序的灵敏度, 提供的溶液允许至少 1h 冷却至室温, 使用适当的低甲醛校正曲线。

4 在发色的溶液稀释期间, 容量瓶中的物质将被彻底地混和, 否则溶液分层将出现错误的结果。

当使用此方法时，两种改变可能是必要的，一种是用于制备工作曲线的甲醛标准溶液的量，另一种是取自广口瓶的样品溶液的量。

注意：因为浓缩的硫酸在用铬变酸法时使用，必须非常小心来保护所有操作人员和分光光度计。



附录 C

(提示的附录)

试验精确性的参考资料

C1 精确性

此方法以美国纺织化学家染色家学会 (AATCC) 方法 112 的实验室间研究 (ILS) 为基础, 即 49°C, 20h 萃取时间及 5/5 的样品与纳氏试剂比例, 各实验室中的操作人员对每一织物作重复三次测定, 在第一次 ILS 中, 由九个实验室在三个低甲醛含量水平上 ($100 \mu\text{g/g} \sim 400 \mu\text{g/g}$), 对一织物进行测试, 并对结果以方差方法进行分析, 在第二次 ILS 中, 由八个实验室测定十种 $0 \mu\text{g/g}$ 的织物并分析结果。

关于零甲醛织物的主要差别详见表 C1, 关于低甲醛织物的主要差别见表 C2。

若两个或两个以上的实验室要比较结果, 则应在进行试验比较前先确定实验室的甲醛水平。

若实验室所进行的比较是关于单一织物的甲醛释放量, 应使用表 C2 中单一释放量栏的主要差别。

若实验室所进行的比较是关于一系列织物的甲醛释放量范围, 则应使用表 C2 中多样水平栏中的主要差别。

表 C1 零甲醛的主要差别平均值的极限差 95%可能性 ($\mu\text{g/g}$)

测试次数/平均值	一个实验室	实验室间单一织物	实验室间多种织物
1	7.7	12.0	13.8
2	5.5	10.6	12.7
3	4.5	10.2	12.3

表 C2 低醛的主要差别平均值的极限差 95%可能性 ($\mu\text{g/g}$)

测试次数/平均值	一个实验室	实验室间单一织物	实验室间多种织物
1	21.6	80.3	116.0
2	15.2	78.9	115.0
3	12.4	78.4	114.7

实验室平均测试数量也会影响主要差别

C2 倾向性

织物的甲醛释放只能根据不同的方法分别定义,没有一种独立的方法来决定其真实数值,在此方法中,以此途径来估算加速贮存条件下织物中释放甲醛含量,目前尚无已知的倾向性。



附件 5：中华人民共和国国家标准《生态纺织品技术要求》GB/T 18885—2002

2002 年 11 月 22 日发布

2003 年 3 月 1 日实施

前 言

本标准的产品分类和要求采用国际生态纺织品研究与检验协会 Oeko-Tex—2002《生态纺织品通用及特殊技术要求》，对生态纺织品进行了分类，规定了各项指标限量值及检测方法，并增加了婴幼儿用品耐唾液色牢度的具体指标和生态纺织品的定义。

本标准的附录 A、附录 B、附录 C、附录 D、附录 E、附录 F 为规范性附录。

本标准由中国纺织工业协会提出。

本标准由全国纺织品标准化技术委员会归口。

本标准由纺织工业标准化研究所负责起草，浙江丝绸科学研究院协助起草。

本标准主要起草人：李治恩、王宝军、李纯、崔怀珠、卢鸯、陈海相。

本标准首次发布。

中华人民共和国国家标准

生态纺织品技术要求

Technical Specification for Ecological Textiles

1 范围

本标准规定了生态纺织品的分类、要求及检测方法。

本标准适用于各类纺织品及其附件，皮革制品可参照执行。

本标准不适用于化学品、助剂和染料。

2 规范性引用文件

下列标准文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单（不包括勘误的内容）或修订版均不适用于本标准，然而，鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

GB/T 2912.1 纺织品 甲醛的测定 第1部分：游离水解的甲醛（水萃取法）（eqv ISO/FDIS 14184.1）

GB/T 3920 纺织品 色牢度试验 耐摩擦色牢度（eqv ISO 105/X12）

GB/T 3922 纺织品 耐汗渍色牢度试验（eqv ISO 105/E04）

GB/T 5713 纺织品 色牢度试验 耐水色牢度（eqv ISO 105/E01）

GB/T 7573 纺织品 水萃取液 pH 值的测定（idt ISO 3071）

GB/T 17592.1 纺织品 禁用偶氮染料检测方法 气相色谱/质谱法

GB/T 17593.2 纺织品 禁用偶氮染料检测方法 高效液相色谱法

GB/T 17592.3 纺织品 禁用偶氮染料检测方法 薄层层析法

GB/T 17953 纺织品 重金属离子检测方法 原子吸收分光光度法

GB/T 18412 纺织品 有机氯杀虫剂残留量的测定方法

GB/T 18414.1 纺织品 五氯苯酚残留量的测定 第1部分：气相色谱—质谱法

GB/T 18414.2 纺织品 五氯苯酚残留量的测定 第2部分：气相色谱法

GB/T 18886 纺织品 色牢度试验 耐唾液色牢度

SN 0704 出口皮革手套中铬（六价）含量的检测方法 分光光度法

Oeko-Tex 200 检测程序

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

生态纺织品 ecological textiles

采用对环境无害或少害的原料和生产过程所生产的对人体健康无害的纺织品。

4 产品分类

按照产品（包括生产过程各阶段的中间产品）的最终用途，分为四类。

4.1 婴幼儿用品：供年龄在 2 岁及以下的婴幼儿使用的产品。

4.2 直接接触皮肤用品：在穿着或使用，其大部分面积与人体皮肤直接接触的产品（如衬衫、内衣、毛巾、床单等）。

4.3 非直接接触皮肤用品：在穿着或使用，不直接接触皮肤或其小部分面积与人体皮肤直接接触的产品（如外衣等）。

4.4 装饰材料：用于装饰的产品（如桌布、墙布、窗帘、地毯等）。

5 要求

5.1 生态纺织品的技术要求见表 1。

5.2 有害染料、杀虫剂、PVC 增塑剂、有机氯载体和禁用阻燃剂的具体物质名单见附录 A、附录 B、附录 C、附录 D、附录 E。

表 1

项目		单位	婴幼儿用品	直接接触皮肤用品	不直接接触皮肤用品	装饰材料
PH值 ^a		—	4.0~7.5	4.0~7.5	4.0~9.0	4.0~9.0
甲醛≤	游离	mg/kg	不可检出 ^b	75	300	300
可萃取的重金属≤	锑	mg/kg	30.0	30.0	30.0	30.0
	砷 ^C		0.2	1.0	1.0	1.0
	铅		0.2	1.0	1.0 ^d	1.0 ^d
	镉		0.1	0.1	0.1 ^d	0.1 ^d
	铬		1.0	2.0	2.0	2.0
	铬(六价)		低于检出限 ^e			
	钴		1.0	4.0	4.0	4.0
	铜 ^d		25.0 ^d	50.0 ^d	50.0 ^d	50.0 ^d
	镍		1.0	4.0	4.0	4.0
汞 ^f	0.02	0.02	0.02	0.02		

续上表

项目		单位	婴幼儿用品	直接接触皮肤用品	不直接接触皮肤用品	装饰材料
杀虫剂≤	总量 (包括PCP/TeCP) ^f	mg/kg	0.5	1.0	1.0	1.0
含氯酚≤	五氯苯酚 (PCP)	mg/kg	0.05	0.5	0.5	0.5
	2,3,5,6-四氯苯酚 TeCP		0.05	0.5	0.5	0.5
	邻苯基苯酚(OPP)		0.5	1.0	1.0	1.0
有机氯载体≤		mg/kg	1.0	1.0	1.0	1.0
PVC 增塑剂≤	DINP,DNOP,DEHP,	%	0.1	—	—	—
有机锡化合物≤	三丁基锡 (TBT)	mg/kg	0.5	1.0	1.0	1.0
	二丁基锡 (DBT)		1.0			
有害染料	可分解芳香胺染料	mg/kg	禁用 ^e			
	致癌染料		禁用			
	致敏染料		禁用 ^e			
抗菌整理			禁用 ^g			
阻	普通		禁用 ^g			
	PBB, TRIS, TEPA		禁用			
色牢度 (耐水, 耐酸汗液, 耐碱汗液, 耐干摩擦, 耐唾液)	耐水	级	3	3	3	3
	耐酸汗液		3-	3-4	3-4	3-4
	耐碱汗液		3-	3-4	3-4	3-4
	耐干摩擦		4	4	4	4
	耐唾液		4	—	—	—
挥发性物质释放 ^j ≤	甲醛	mg/m ³	0.	0.1	0.1	0.1
	甲苯		0.	0.1	0.1	0.1
	苯乙烯		0.	0.005	0.005	0.005
	乙烯基环己烷		0.	0.002	0.002	0.002
	4-苯基环己烷		0.	0.03	0.03	0.03
	丁二烯		0.	0.002	0.002	0.002
	氯乙烯		0.	0.002	0.002	0.002
	芳香化合物		0.	0.3	0.3	0.3
	挥发性有机物		0.	0.5	0.5	0.5
气味	异常气味 ^l	级	无			
	一般气味 ^k		3	3	3	3

a 后续加工工艺中必须经过湿处理的产品, pH 值可放宽至 4.0~10.5 之间; 产品分类为装饰材料的皮革产品、涂层或层压 (复合) 产品, 其 pH 值允许在 3.5~9.0 之间。

b 相当于按 GB/T2911.1 测试方法低于 20 mg /kg。

c 仅对于天然材料 (包括木质材料) 及金属辅料。

d 对无机材料制成的附件不要求。

e 合格限量值: 对 Cr (VI) 为 0.5 mg /kg, 对芳香胺为 20 mg /kg, 对致敏染料为 0.006%。

f 仅对于天然纤维。

g 符合本技术要求的整理除外。

h 对洗涤褪色型产品不要求。

i 对于颜料、还原染料或硫化染料, 其最低的耐干摩擦色牢度允许为 3 级。

j 针对除纺织地板覆盖物以外的所有制品, 异常气味的种类见附录 F。

适用于纺织地毯、床垫以及发泡和有大面积涂层的非用于穿着的物品。

6 试验方法

- 6.1 pH 值按 GB/T 7573 执行。
- 6.2 游离甲醛含量按 GB/T 2912.1 执行。释放甲醛含量按 Oeko-Tex 200 执行。
- 6.3 可萃取重金属按 GB/T 17593 执行,并采用人造酸性汗液提取重金属,其中六价铬参照 SN 0704 执行。
- 6.4 有机氯杀虫剂按 GB/T 18412 执行,其他种类杀虫剂参照 GB/T 18412 执行。
- 6.5 含氯酚按 GB/T 18414.1 和 GB/T 18414.2 执行。
- 6.6 有机氯载体按 Oeko-Tex 200 执行。
- 6.7 PVC 增塑剂按 Oeko-Tex 200 执行。
- 6.8 挥发性物质释放按 Oeko-Tex 200 执行。
- 6.9 纺织地板覆盖物的气味按 Oeko-Tex 200 执行,其他所有制品的异常气味按本标准附录 F 执行。
- 6.10 可分解芳香胺染料按 GB/T 17592.1、GB/T 17592.2、GB/T 17592.3 执行,致癌染料和致敏染料按 Oeko-Tex 200 执行。
- 6.11 有机锡化合物按 Oeko-Tex 200 执行。
- 6.12 耐摩擦色牢度按 GB/T 3920 执行。
- 6.13 耐汗渍色牢度按 GB/T 3922 执行。
- 6.14 耐水色牢度按 GB/T 5713 执行。
- 6.15 耐唾液色牢度按 GB/T 18886 执行。

7 取样

- 7.1 按有关标准规定或双方协议执行,否则 7.2~7.4 执行。
- 7.2 从每批产品中随机抽取有代表性样品,试样数量应满足 6 试验方法中全部试验方法的要求。
- 7.3 样品抽取后,应密封放置,不应进行任何处理。
- 7.4 布匹试样:至少从距布端 2m 以上取样,每个样品尺寸为 1m×全幅;服装或制品试样则以一个单件为一个样品。

8 判定规则

如果测试结果中有一项超出表 1 规定的限量值,则判定该产品不合格。

附录 A

(规范性附录)

有害染料

A.1 还原条件下染料中不允许分解出的有毒芳胺。

A.1.1 第一类: 对人体有致癌性的芳胺, 见表 A.1

表 A.1

中文名称	英文名称	化学文摘编号
4-氨基联苯	4-aminobiphenyl	92-67-1
联苯胺	benzidine	92-87-5
4-氯-邻甲基苯胺	4-chloro-o-toluidine	95-69-2
2-萘胺	2-naphthylamine	91-59-8

A.1.2 第二类: 对动物有致癌性, 对人体可能有致癌性的芳胺, 见表 A.2。

表 A.2

中文名称	英文名称	化学文摘编号
邻氨基偶氮甲苯	o-aminoazotoluene	97-56-3
2-氨基-4-硝基甲苯	2-amino-4-nitrotoluene	99-55-8
对氯苯胺	p-chloroaniline	106-47-8
2,4-二氨基苯甲醚	2,4-diaminoanisole	615-05-4
4,4'-二氨基二苯甲烷	4,4'-diaminobiphenylmethane	101-77-9
3,3'-二氯联苯胺	3,3'-dichlorobenzidine	91-94-1
3,3'-二甲氧基联苯胺	3,3'-dimethoxybenzidine	119-90-4
3,3'-二甲基联苯胺	3,3'-dimethylbenzidine	119-93-7
3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲	3,3'-dimethyl--4,4'-diaminobiphenylmethan	838-88-0
邻甲酚定	p-cresidine	120-71-8
4,4'-亚甲基-二-(2-氯苯胺)	4,4'-methylene-bis-(2-chloroaniline)	101-14-4
4,4'-二氨基二苯醚	4,4'-oxydianiline	101-80-4
4,4'-二氨基二苯硫醚	4,4'-thiodianiline	139-65-1
邻甲苯胺	o-toluidine	95-53-4
2,4-二氨基甲苯	2,4-toluyldiamine	95-80-7
2,4,5-三甲基苯胺	2,4,5-trimethylaniline	137-17-7
邻甲氧基苯胺	o-anisidine	90-04-0
2,4-二甲基苯胺	2,4-xylydine	95-68-1

2,6-二甲基苯胺	2,6-xylydine	87-62-7
-----------	--------------	---------

A.2 致癌染料, 见表 A.3

表 A.3

染料索引商品名		染料索引结构号	化学文摘编号
中文名	英文名		
酸性红 26	Acid Red 26	16150	3761-53-3
碱性红 9	Basic Red 9	42500	25620-78-4
直接黑 38	Direct Black 38	30235	1937-37-7
直接蓝 6	Direct Blue 6	22610	2602-46-2
直接红 28	Direct Red 28	22120	573-58-0
分散蓝 1	Disperse Blue 1	64500	2475-45-8
分散黄 3	Disperse Yellow 3	11855	2832-40-8

A.3 致敏染料, 见表 A.4。

表 A.4

染料索引商品名		染料索引结构号	化学文摘编号
中文名	英文名		
分散蓝 1	Disperse Blue 1	64500	2475-45-8
分散蓝 3	Disperse Blue 3	61505	2475-46-9
分散蓝 7	Disperse Blue 7	62500	3179-90-6
分散蓝 26	Disperse Blue 26	63305	
分散蓝 35	Disperse Blue 35		
分散蓝 102	Disperse Blue 102		
分散蓝 106	Disperse Blue 106		
分散蓝 124	Disperse Blue 124		
分散橙 1	Disperse Orange 1	11080	2581-69-3
分散橙 3	Disperse Orange 3	11005	730-40-5
分散橙 37	Disperse Orange 37		
分散橙 76	Disperse Orange 76		
分散红 1	Disperse Red 1	11110	2872-52-8
分散红 11	Disperse Red 11	62015	2872-48-2
分散红 17	Disperse Red 17	11210	3179-89-3
分散黄 1	Disperse Yellow 1	10345	
分散黄 3	Disperse Yellow 3	11855	2832-40-8
分散黄 9	Disperse Yellow 9	10375	6373-73-5
分散黄 39	Disperse Yellow 39		

分散黄 49	Disperse Yellow 49		
--------	--------------------	--	--



附录 B

(规范性附录)

杀虫剂

B.1 杀虫剂,见表 B.1。

表 B.1

中文名称	英文名称	化学文摘编号
2,4,5 涕	2,4,5-T	93-76-5
2,4 滴	2,4-D	97-75-7
艾氏剂	aldrine	309-00-2
甲氧甲萘酯	carbaryl	63-25-3
二羟二萘基二硫醚	DDD	53-19-0,72-54-8
滴滴意	DDE	3424-82-6,72-55-9
滴滴涕	DDT	50-29-3,789-02-6
狄氏剂	dieldrin	60-57-1
α -硫丹	α -endosulfan	115-29-7
β -硫丹	β -endosulfan	33213-65-9
异狄氏剂	endrin	72-20-8
七氯	heptachlor	76-44-8
七氯环氧化物	heptachloroepoxide	1024-57-3
六氯苯	hexachlorobenzene	118-74-1
α -六六六	α -hexachlorocyclohexane	319-84-6
β -六六六	β -hexachlorocyclohexane	319-85-7
γ -六六六	γ -hexachlorocyclohexane	319-86-8
高丙体六六六	lindane	58-89-9
甲氧滴滴涕	methoxychlor	72-43-5
灭蚁灵	mirex	2358-85-5
毒杀芬	toxaphene	8001-35-2
氟乐灵	trifluralin	1582-09-8
谷硫磷	azinophosmethyl	86-50-0
乙基谷塞昂	azinophosethyl	2642-71-9

乙基溴硫磷	bromophosethyl	4824-78-6
中文名称	英文名称	化学文摘编号
敌菌丹	captafol	2425-06-1
氯丹	chlordan	57-74-9
毒虫畏,杀螟威	chlorfenvinphos	470-90-6
香豆磷,蝇毒磷,库马福司	coumaphos	56-72-4
氟氯氰菊酯,百树菊酯	cyfluthrin	68359-37-5
(RS)-氟氯氰菊酯	cyhalothrin	91465-08-6
三硫代磷酸三丁酯	DEF	78-48-8
氯氰菊酯,晴二氯苯醚菊酯	cypermethrin	52315-07-8
溴氰菊酯	deltamethrin	52918-63-5
二嗪磷,乱匹硫磷,二嗪农	diazinon	333-41-5
2,4-滴丙酸	dichorprop	120-36-2
百治磷	dicrotophos	141-66-2
乐果	dimethoate	60-51-5
地乐酚	dinoseb and salts	88-85-7
氰戊菊酯	esfenvalerate	66230-04-4
杀灭菊酯	fenvalerate	51630-58-1
氯苯甲脒,氯二甲脒	chlordimeform	1970-95-9
马拉硫磷	malathion	121-75-5
2-甲-4-氯苯氧乙酸	MCPA	94-74-6
2-甲-4-氯苯氧丁酸	MCPB	94-81-5
2-甲-4-氯苯氧丙酸	mecoprop	93-65-2
甲胺酸	metamidophos	10265-90-6
久效磷	monocrotophos	6923-22-4
对硫磷,硝苯硫磷脂 E-606,1605	parathion	56-38-2
甲基对硫磷	parathion-methyl	298-00-0
速灭磷,磷君,法斯金	phosdri/mevinphos	7786-34-7
烯虫磷	propetamphos	31218-83-4

丙溴磷	profenophos	41198-08-7
喹硫磷	quinalphos	13593-03-8



附录 C

(规范性附录)

PVC 增塑剂

C.1 PVC 增塑剂, 见表 C.1。

表 C.1

中文名称	英文名称	化学文摘编号
邻苯二甲酸二异壬酯	di-iso-nonyl phthalate DINP	28553-12-0
邻苯二甲酸二辛酯	di-n-octyl phthalate DNOP	117-84-0
邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	di(2-ethyl hexyl)-phthalate DEHP	117-81-7
邻苯二甲酸二异癸酯	di-isodecyl phthalate DIDP	26761-40-0
邻苯二甲酸丁基苄基酯	butyl-benzyl phthalate BBP	85-68-7
邻苯二甲酸二丁酯	di-butyl phthalate DBP	84-74-2

附录 D

(规范性附录)

有机氯载体

D.1 有机氯载体, 见表 D.1。

表 D.1

中文名称	英文名称	中文名称	英文名称
二氯苯类化合物	dichlorobenzenes	氯甲苯类化合物	chlorotoluenes
三氯苯类化合物	trichlorobenzenes	二氯甲苯类化合物	dichlorotoluenes
四氯苯类化合物	tetrachlorobenzenes	三氯甲苯类化合物	trichlorotoluenes
五氯苯类化合物	pentachlorobenzenes	四氯甲苯类化合物	tetrachlorotoluenes
六氯苯类化合物	hexachlorobenzenes	五氯甲苯类化合物	pentachlorotoluenes

附录 E

(规范性附录)

禁止使用的阻燃剂

E.1 阻燃剂, 见表 E.1。

表 E.1

中文名称	英文名称	化学文摘编号
多溴联苯	PBB polybrominated biphenyles	59536-65-1
三-(2,3-溴丙基)-磷酸酯	TRIS <i>t</i> -(2,3-dibromo-propyl)-phosphate	126-72-7
三-(氮环丙基)-磷化氧	TEPA tris-(azir-idinyl)-phos-phinoxide	5455-55-1

附录 F

(规范性附录)

异常气味的测定——嗅辨法

F.1 范围。

F.1.1 本附录规定了一种纺织品上异常气味的测定方法。

F.1.2 本方法适用于除纺织地板覆盖物以外的所有纺织品。

F.2 原理

将纺织品试样置于环境中,利用人的嗅觉来判定其所带有的气味。

F.3 取样

F.3.1 织物试样:尺寸不小于 20 cm×20 cm。

F.3.2 纱线和纤维试样:质量不少于 50g。

F.3.3 抽取样品后应立即将其放入一洁净无气味的密闭容器内保存。

F.4 程序

F.4.1 试验应在得到样品后 24h 之内完成。

F.4.2 试验应在洁净的无异常气味的测试环境中进行。

F.4.3 将试样放于试验台上,操作者事先应洗净双手,戴上手套,双手拿起试样靠近鼻腔,仔细嗅闻试样所带有的气味,如检测出下列气味中的一种或几种,即判为不合格,并做记录。

- a) 霉味;
- b) 高沸点石油味(如汽油、煤油味);
- c) 鱼腥味;
- d) 芳香烃气味;
- e) 香味。

如未检出上述气味,则在报告上注明“无异常气味”。

注 为了保证试验结果的准确性,参加气味测定的人员,事先不能吸烟或进食辛辣刺激食物,不能化妆。由于嗅觉易于疲劳,测定过程中需经常休息。

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

1 目的

生态纺织品标准 100 (Oeko-Tex Standard 100)是一个标准文件，由国际纺织品生态学研究检测协会出版，该协会所属的机构见附录 1。

本标准规定了为获得授权粘贴附录 3 所示的生态纺织品标准 100 标志的纺织品应达到的通用及特别技术条件。

1 适用范围

本标准适用于纺织品、皮革制品以及生产各阶段的产品，包括纺织及非纺织的附件。

本标准不适用于化学品、助剂和染料。

2 术语及定义

3.1 有害物质

所谓有害物质，在本标准中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。

3.2 Oeko-Tex Standard 100 标志

Oeko-Tex Standard 100 标志——“可信任纺织品按照 Oeko-Tex Standard 100 标准检测有害物质”，是指如果已经履行完通常及特别技术条件的授权手续，在产品中使用本标志已经被指定机构(附录 1)或属于国际纺织品生态学研究检测协会的认证机构(附录 2)授权，为纺织品或附件做标志的活动。

“可信任纺织品——按照 Oeko-Tex Standard 100 标准检测有害物质”标志声明如下内容：粘贴本标志的产品执行本标准规定的技术条件，并且该产品及其按照本标准进行的规定性检测都在属于国际生态纺织品研究与检测协会的机构的监控之中。

“可信任纺织品——按照 Oeko-Tex Standard 100 标准检测有害物质”标志不是质量标签。本标志仅同纺织品的制成状态有关，而不涉及产品的其他性能，例如使用的适合性、洗涤过程的反应、成衣的生理性能、在建筑物中使用的有关性能、燃烧性能等。

有害物质对于粘贴了本标志的单个产品的影响，包括运输和贮存期间(和其后的洗涤过程)产生的损坏、促销活动中的拿放污染(如香水沾染)以及不适当的销售展示(如室外陈列)引起的污染，本标志不做任何声明。

3.3 制造商

纺织品和 / 或纺织品附件的制造商是指制造该公司的或其代表公司。

3.4 销售商

纺织品和 / 或纺织品附件的销售商是指以批发或零售方式 (百货公司、邮购商等) 销售产品的公司。

3.5 品名

品名是指制造商或销售商在其标签上给出的产品名称。

3.6 制品组

一个制品组基本上是指一个组中几个制品的组合, 这些制品可以使用同一个认证证书, 例如:

*以性能明确的基本材料制成, 仅存在物理差别的纺织品。

*仅由经过认可的产品通过物理组合形成的制品。

*同类的纤维材料(例如由纤维素纤维、PES 和 CO 的混合体、合成纤维)制成, 经过后整理的纺织品。

3.7 产品类

产品类在本标准中是指一个按照它们的 (将来) 用途归类的不同制品的组合。在不同的产品类中, 经后整理的制品、制品生产各阶段的组件 (纤维、纱线、织物) 及附件都可获得认证。产品类在产品必须满足的要求和所用的检测方法方面通常有所不同。

3.7.1 婴儿用品 (I 类产品)

本标准所指的婴儿用品是指供婴儿及 2 岁以下儿童使用的、除皮革服装以外的所有制品、基本材料和附件。婴儿服是指指尺码为 92(近似值或更小的衣服)。

3.7.2 直接接触皮肤产品 (II 类产品)

直接接触皮肤产品是指穿着时其表面的大部分同皮肤直接接触的产品 (例如女衬衫、衬衫、内裤等)。

3.7.3 不直接接触皮肤产品 (III 类产品)

不直接接触皮肤产品是指穿着时其表面的小部分同皮肤直接接触的产品 (例如填充料、内衬等)。

3.7.4 装饰材料 (IV 类产品)

本标准所指装饰材料是指所有用于装饰的初级产品和附件, 如桌布、墙面覆盖物、家具用织物、窗帘、室内装饰织物、地板覆盖物和床垫等。

3.8 活性化学物整理

本标准所指活性化学物整理,是指对产品进行化学处理或将化学物混入其中,以增加其附加性能。这种整理使用的特定要求存在于下列应用中。

抗微生物整理的定义将被重新严格定义为“抗生物活性整理”。

对已经分别签发的抗生物活性整理和阻燃整理证书,在 2003 年底,作为临时性安排继续有效。

3.8.1 生物活性整理

本标准所指生物活性整理是指为了消除、阻碍、使无害、防止反应,或对任何有机生物体发挥可控的作用,采用化学或生物手段,用活性化学物质和制剂进行的处理。

3.8.2 阻燃整理

本标准所指阻燃整理是指为了降低燃烧能力所进行的处理。

3 条件

4.1 产品特别要求

除了按照 Oeko-Tex Standard 100 认证所需的通常要求外,产品特别要求由附录 5 给出,每一组件都必须满足。

4.2 申请

申请授权使用 Oeko-Tex Standard 100 者,必须书写相应的申请表,送达国际纺织品生态学研究检测协会 (Oeko-Tex) 的机构或其认证的代理机构 (见附录 1 和 2)。

4.3 样品材料

为了检测或为了参照的目的,申请人应提供足够的、有代表性的样品用于认证。申请延长授权时也应照此办理。

样品材料应有包装说明。

4.4 承诺声明

申请人要将承诺声明连同申请表一起签署,并应包括下列内容:

*申请书中规定的详细责任。

*告知本标志授权人有关原材料、技术过程和配方的任何改变的承诺。

*在使用本标志的授权期满和撤销后,保证不再用本标志粘贴该产品的承诺。

4.5 检测

申请人提供的样品材料和在生产场所抽取的参照材料由有关机构检测。检测形式和范围由机构确定并取决于申请人提供的产品的形式和产品相关信息。

如送检产品有气味, 则表明制造方式有错误, 这种产品不进行检测, 不予授权。

属于 II ~ IV 类产品的单个纺织品组件, 或者属于 III-IV 类产品且重量少于制品总重量的 1 % 的任何组件, 不需进行检测。

4.6 质量控制

申请人要以向指定机构送交样品相同的方式 (机构据此授权), 说明在其公司内采取的措施, 以保证授权使用本“可信任纺织品——按照 Oeko-Tex Standard 100 标准检测有害物质”标志制造和 / 或销售的所有产品满足 Oeko-Tex Standard 100 标准的条件。申请人要发布一个遵守 EN45014 的声明, 表明其制造和 / 或销售的产品满足 Oeko-Tex Standard 100 标准的条件。

4.7 质量保证

申请人要实施一个有效的质量保证体系, 以保证制造和 / 或销售的产品同被检测的样品一致, 从而向 Oeko-Tex 机构担保和证明: 取自不同批次或不同颜色的产品, 是按照抽样检验的方式同 Oeko-Tex Standard 100 系列标准保持一致的。

在授权证书的有效期内, 机构有权对授权产品进行 2 次随机检测。检测费用由证书持有者承担。如果随机检测发现偏离限定值, 则用不同的样品进行一次附加检测, 检测费用同样由证书持有者承担。如果仍发现偏差, 检测机构将立即撤销使用 Oeko-Tex 标志的授权。对现有的广告材料、展示材料、标签等的使用, 限制在证书撤销之时起的 2 个月内。

4.8 遵守

制造或销售 Oeko-Tex 标志商品的申请人, 必须单独声明对其生产或销售的产品符合 Oeko-Tex Standard 100 标准中有害物质的限量负完全责任。

知晓申请人的质量保证体系的可靠性对于获准使用 Oeko-Tex Standard 100 标志是必须的。

申请人要对确保授权产品的质量负责。申请人可以向制造商、供应商和进口商转移部分质量保证。如果这样做, 这种质量保证体系的有效性应再次告知检测机构。

本遵守声明要填写在 Oeko-Tex 协会提供的遵守声明表上。

4 标志

5.1 授权的批准

如果满足本标准的所有条件, 经检测不能证明存在任何偏离申请人提供的细节, 并且检测结果不超过所给的限制值, 则应签发证书, 授权申请人可在有效期内对其产品粘贴 Oeko-Tex Standard 100 标志。

如遇限制值和 / 或检验规则改变, 相关的授权产品在这种转变期间继续有效直到授权期满日为止。一旦期满, 必须按照现行条件履行延期手续。

5.2 授权的限制

粘贴 Oeko- Tex Standard 100 标志的最长授权期限为 1 年。在授权证书的有效期内, 批准授权证书时的检测标准和相关限制值均为有效。 经申请人要求, 授权证书的起始时间可从检测报告的日期起最多顺延 3 个月。

在 Oeko-Tex Standard 100 的授权期满后, 证书持有者有权请求延长授权 1 年。机构对第一、第二、第四和第五次等的延长确定一个简短的检测程序。

一旦申请表中所列的条件不再正确, 粘贴 Oeko-Tex Standard 100 标志的授权即行期满。机构未被告知变更的情况且不能证明是否仍能满足 Oeko-Tex Standard 100 标准的要求, 即属于这种情况。

5.3 授权的撤销

如果通过产品控制、市场控制或其他方法确定: 申请人给出的细节不正确或不再正确, 或者所使用技术和 / 或制造条件的改变未及时报告, 则使用本标志的授权将被撤销。

如果标志同本标准所规定的条件不一致, 授权也将被撤销。

在授权被撤销后。如果产品继续使用未授权的标志, 则国际纺织品生态学研究检测协会经第二次警告后, 有权以适当的方式公布撤销。

5.4 标志形式

授权被批准后, 申请人有权向其产品粘贴 1 个或多个附录 3 所示的 Oeko-Tex Standard 100 标志。

必须声明证书编号和检测机构, 并同相应的证书一致。

使用其他任何形式的描述都是不允许的。

设计标志时, 必须使用下列颜色;

绿色=RAL 6010 草绿

=HKS 64

=Pantone (潘通色卡): 362C

黄色=RAL1016 硫化

=HKS 5

=Pantone: 116C

每次使用本标志, 都必须明确指出是哪种产品。本标志可以出现于集锦、目录等中。

由于特别的原因, 如果标签只能有两种颜色, 经检测机构另外授权, 可以重新制作双色标签。

在特殊语言中,如果  在印刷或书写中不使用,允许使用诸如:“Oek-Tex”或者“Øek-Tex”代替“ek-Tex”和“ek-Tex Standard 100”。

标志可以由证书持有人自己制作,但必须向发证机构出示以获得其批准。如果从 Oeko-Tex 授权的广告代理商那里直接订购粘贴标签,则不必经过批准。进一步的信息可从指定机构那里获取。



附录 1

Oeko-Tex 机构

属于国际纺织品生态学研究检测协会 (Oeko-Tex) 的机构 (略)。

附录 2

Oeko-Tex 的关联成员

下列机构为国际纺织品生态学研究检测协会 (Oeko-Tex) 的关联成员 (成员略)。

Oeko-Tex 的证书代理机构

授权证书可以由任一 Oeko-Tex 所属的机构或下列任一证书代理机构签发(机构略)。

秘书处

国际纺织品生态学研究检测协会(Oeko-Tex)的秘书处的联系地址如下 (地址略)。

其他代表处

其他代表处坐落于:

波兰

斯洛伐克

南非

以上地址可以向秘书处索取。

附录 3

Oeko-Tex 标志

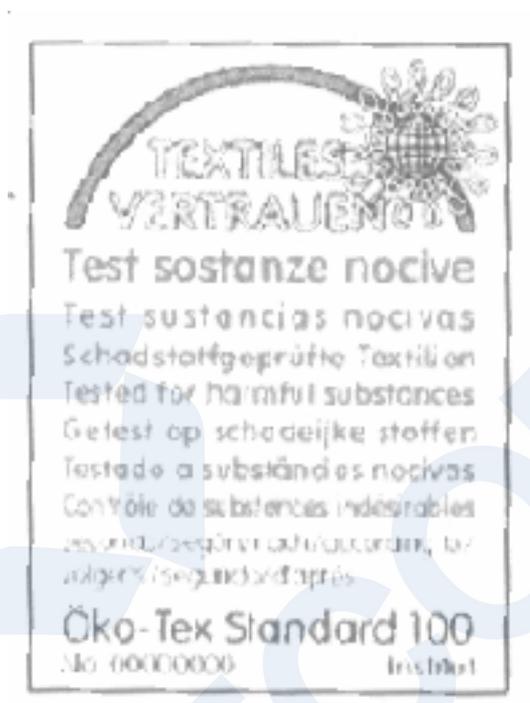
标志制作可以由国家推荐,尤其在斯堪的纳维亚国家。其他国家,标志制作由申请人自己负责。下列是可用的标志示例。

单语种标志:



单语种标志可以使用数种语言。

多语种标志：



制作多语种标志，可以使用数种语言的组合，在任何情况下，德语“Schadstoffgeprüfte Textilien”必须出现。

附录 4

样品材料的包装说明

为了保护样品并保证检测结果的准确和重现，检测样品的包装应满足特别的要求。

每个样品必须用高拉伸强度聚乙烯薄膜或聚乙烯袋包装，以免在运输过程中遭受污染。

如有可能，上述包装应进行二次包装并用胶带密封。

不允许仅用纸板和/或纸包装。

附录 5

限量值及色牢度

产品分类	I 婴儿	II 直接接触皮肤	III 不直接接触皮肤	IV 装饰材料
PH值^①				
	4.0~7.5	4.0~7.5	4.0~9.0	4.0~9.0
甲醛[mg/kg]^②				
112 法令 ^③	n.d. ^④	75	300	300
可提取重金属[mg/kg]				
锑	30.0	30.0	30.0	30.0
砷 ^⑤	0.2	1.0	1.0	1.0
铅	0.2	1.0	1.0 ^⑥	1.0 ^⑥
镉	0.1	0.1	0.1 ^⑥	0.1 ^⑥
铬	1.0	2.0	2.0	2.0
铬(VI)	低于检测限值 ^⑦			
钴	1.0	4.0	4.0	4.0
可提取重金属[mg/kg]				
铜	25.0 ^⑧	50.0 ^⑧	50.0 ^⑧	50.0 ^⑧
镍 ^⑧	1.0	4.0	4.0	4.0
汞 ^⑨	0.02	0.02	0.02	0.02
杀虫剂[mg/kg]				
总量 (包括 PCP/TeCP)	0.5	1.0	1.0	1.0
含氯酚[mg/kg]				
五氯苯酚 (PCP)	0.05	0.5	0.5	0.5
2,3,5,6 四氯酚 (TeCP)	0.05	0.5	0.5	0.5
邻苯基苯酚 (OPP)	0.05	1.0	1.0	1.0
PVC 增塑剂 (邻苯二甲酸酯) [%]				
DINP,DNOP,DEHP, DIDP,BBP,DBP 总量	0.1			

产品分类	I	II	III	IV
	婴儿	直接接触皮肤	不直接接触皮肤	装饰材料
有机锡化合物[mg/kg]				
三丁基锡 (TBT)	0.5	1.0	1.0	1.0
二丁基锡 (DBT)	1.0			
染料				
可分解芳基胺染料	不使用 ^⑦			
致癌物染料	不使用			
过敏染料	不使用 ^⑦			
有机氯载体[mg/kg]				
	1.0	1.0	1.0	1.0
抗菌整理				
	无 ^⑩			
阻燃整理				
普通	无 ^⑩			
PBB,TRIS,TEPA	不得使用			
色牢度 (沾色)^⑪				
耐水色牢度	3	3	3	3
耐酸汗液色牢度	3~4	3~4	3~4	3~4
耐碱性汗液色牢度	3~4	3~4	3~4	3~4
耐干摩擦色牢度 ^⑫	4	4	4	4
耐唾液和汗液色牢度	牢固			
挥发性物质释放[mg/m³]				
甲醛	0.1	0.1	0.1	0.1
甲苯	0.1	0.1	0.1	0.1
苯乙烯	0.005	0.005	0.005	0.005
乙烯基环己烷	0.002	0.002	0.002	0.002
4-苯基环己烷	0.03	0.03	0.03	0.03
丁二烯	0.002	0.002	0.002	0.002
氯乙烯	0.002	0.002	0.002	0.002
芳香烃	0.3	0.3	0.3	0.3
挥发性有机物	0.5	0.5	0.5	0.5
气味的测定				
通常	无异常气味 ^⑭			
SNV195651 ^⑬	3	3	3	3

①在下一步的处理工艺中必须要经过湿处理的产品, pH 值可以在 4.0~10.5 之间; 产品分类为 IV 的皮革产品, 涂层或层压 (复合) 产品, 其 pH 值允许在 3.5~9.0 之间。

② $\text{mg/kg}=10^{-6}$ 。

③日本《家用织物含有害物质控制法令第 112 号》。

④n.d. 相当于按照日本法规 112 测试方法低于 20 mg/kg 的吸光度值。

⑤仅适用于天然材料 (包括木质材料) 及金属附件。

⑥对无机材料制成的附件无要求。

⑦限量: 铬 (VI) 0.5 mg/kg, 芳基胺 20 mg/kg, 过敏染料 0.006%。

⑧包含欧洲经济联盟指令 94/27/EC 的要求。

⑨仅适用于天然材料。

⑩Oeko-Tex Standard 100 允许的整理除外。

11对洗涤褪色型产品无要求。

12对颜料、还原或硫化染料, 其最低的耐干摩擦色牢度允许为 3 级。

13适用于纺织地毯、床垫以及发泡或有大面积涂层的非穿着用物品。

14无发霉、高沸点石油馏分、芳香烃或香水的气味。

附录 6

具体物质汇总

杀虫剂

英文名称 (中文名称)	CAS 编号
2, 4, 5-T(2, 4, 5 涕)	93-76—5
2, 4-D(2, 4 滴)	97-75-7
Azinophosmethyl(谷硫磷)	86-50—0
Azinophosethyl(乙基谷赛昂)	2642-71-9
Aldrine(艾氏剂、氯甲桥萘)	309-00-2
Bromophos-ethyl (乙基溴硫磷)	4824-78-6
Captafol (敌菌丹)	2425-06-1
Carbaryl (甲氨基甲酸萘酯)	63-25-3
Chlordane(氯丹)	57-74-9
Chlordimeform (氯苯甲脒, 氯二甲脒)	1970-95-9
Chlorfenvinphos(毒虫畏)	470-90-6
Coumaphos(香豆磷、蝇毒磷、库司福马)	56-72-4
Cyfluthrin(氟氯氰菊酯、百树菊酯)	68359-37-5
Cyhalothrin(RS—氟氯氰菊酯)	91465-08-6
Cypermethrin(氯氰菊酯、腈二氯苯醚菊酯)	52315-07-8
DEF	
Deltamethrin(溴氰菊酯)	52918-63-5
DDD(二羟二萘基二硫醚)	53-19-O, 72-54-8
DDE(滴滴意)	3424-82-6, 72-55-9

DDT (滴滴涕, 双对氯苯基三氯乙烷)	50-29-3, 789-02-6
Diazinon(二嗪磷、敌匹硫磷、二嗪农)	333-41-5
Dichlorprop(2, 4—滴丙酸)	120-36-2
Dicrotophos(百治磷)	141-66-2
Dieldrine(狄氏剂)	60-57-1
Dimethoate(乐果)	60-51-5
Dinoseb and salts(地乐酚、二硝基酚、2-(1-甲基正丙基)-4, 6-二硝基苯酚及其盐类盐类)	88-85-7
Endosulfan,a-(硫丹, a-)	115-29-7
Endosulfan, β -(硫丹, β -)	33213-65-9
Endrine(异狄氏剂)	72-20-8
Esfenvalerate(氰戊菊酯)	66230-04-4
Fenvalerate(杀灭菊酯)	51630-58-1
Heptachlor(七氯)	76-44-8
Heptachloroepoxide(七氯环氧化物)	1024-57-3
Hexachlorobenzene(六氯苯)	118-74-1
Hexachlorocyclohexane,a-(六氯化苯, a-; 六六六)	319-84-6
Hexachlorocyclohexane, β - (六氯化苯, β -)	319-85-7
Hexachlorocyclohexane, δ - (六氯化苯, δ -)	319-86-8
Lindane (林丹, 高丙体六六六)	58-89-9
Malathion (马拉硫磺)	121-75-5

MCPA (2-甲-4-氯苯氧乙酸)	94-74-6
MCPB (2-甲-4-氯苯氧丁酸)	94-81-5
Mecoprop (2-甲-4-氯苯氧丙酸)	93-65-2
Metamidophos (甲胺酸)	10265-92-6
Methoxychlor (甲氧滴滴涕)	72-43-5
Mirex (全氯五环癸烷, 灭蚁灵)	2385-85-5
Toxaphene (毒杀芬, 八氯苈烯)	8001-35-2
Trifuralin (氟乐灵)	1582-09-8
邻苯二甲酸酯	
英文名称 (中文名称)	CAS 编号
Di-iso-nonylphtalate DINP (邻苯二甲酸二异壬酯)	28553-12-0
Di-n-octylphtalate DNOP (邻苯二甲酸二正辛酯)	117-84-0
Di(2-ethylhexyl)-phtalate DEHP [邻苯二甲酸二(2-乙基己酯)]	117-81-7
Diisodecylphtalate DIDP (邻苯二甲酸二异癸酯)	26761-40-0
Butylbenzylphtalate BBP (邻苯二甲酸丁基苄基酯)	85-68-7
Dibutylphtalate DPB (邻苯二甲酸二丁酯)	84-74-2
还原条件下染料中不允许分离出的芳基胺类	
英文名称 (中文名称)	CAS 编号
MAK 第III类第 1 组	
4-Aminobipheny (4-氨基联苯)	92-67-1
Benzidine (联苯胺)	92-87-5
4-Chloro-o-toluidine (4-氯-邻甲基苯胺)	95-69-2

2-Naphthylamine (2-萘胺)	91-59-8
MAK 第III类第 2 组	CAS 编号
0-Aminoazotoluene (邻氨基偶氮甲苯)	97-56-3
2-Amino-4-nitrotoluene (2 氨基-4-硝基甲苯)	99-55-8
p-Chloroaniline (对氯苯胺)	106-47-8
2,4-Diaminoanisole (2, 4-二氨基苯甲醚)	615-05-4
4,4'-Diaminobiphenylmethane (4,4'-二氨基二苯甲烷)	101-77-9
3,3'-Dichlorobenzidine (3,3'-二氯联苯胺)	91-94-1
3,3'-Dimethoxybenzidine (3,3'-二甲氧基联苯胺)	119-90-4
3,3'-Dimethylbenzidine (3,3'-二甲基联苯胺)	119-93-7
3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminobiphenylmethane (3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷)	838-88-0
p-Cresidine (邻甲酚定)	120-71-8
4,4'-Methylene-bis- (2-chloroaniline) [4,4'-亚甲基-二- (2-氯苯胺)]	101-14-4
4,4'-Oxydianiline (4,4'-二氨基二苯醚)	101-80-4
4,4'-Thiodianiline (4,4'-二氨基二苯硫醚)	139-65-1
o-Toluidine (邻甲苯胺)	95-53-4
2,4-Toluyldiamine (2, 4-二胺基甲胺)	95-80-7
2,4,5-Trimethylaniline (2, 4,5-三甲基苯胺)	137-17-7
σ -Anisidine (邻甲氧基苯胺)	90-04-0
2,4- xylidine (2, 4-二甲基苯胺)	95-68-1
2,6-xylidine (2, 6-二甲基苯胺)	87-62-7

致癌染料分类

英文名称 (中文名称)	C.I.结构号	CAS 编号
C.I. Acid Red 26 (C.I. 酸性红 26)	C.I.16150 3761-53-3	
C.I. Basic Red 9 (C.I. 碱性红 9)	C.I.42500 25620-78-4	
C.I. Direct Black 38 (C.I. 直接黑 38)	C.I.30235 1937-37-7	
C.I. Direct Blue 6 (C.I. 直接蓝 6)	C.I.22610 2602-46-2	
C.I. Direct Red 28 (C.I. 直接红 28)	C.I.22120 573-58-0	
C.I. Disperse Blue 1 (C.I. 分散蓝 1)	C.I.64500 2475-45-8	
C.I. Disperse Yellow 3 (C.I. 分散黄 3)	C.I.11855	2832-40-8

过敏染料

英文名称 (中文名称)	C.I.索引号	CAS 编号
C.I. Disperse Blue1 (分散蓝 1)	C.I.64500	2475-45-8
C.I. Disperse Blue3 (分散蓝 3)	C.I.61505	2475-46-9
C.I. Disperse Blue7 (分散蓝 7)	C.I.62500	3179-90-6
C.I. Disperse Blue26 (分散蓝 26)	C.I.63305	
C.I. Disperse Blue35 (分散蓝 35)		
C.I. Disperse Blue102 (分散蓝 102)		
C.I. Disperse Orange1 (分散橙 1)	C.I.110802581-69-3	
C.I. Disperse Orange3 (分散橙 3)	C.I.11005730-40-5	
C.I. Disperse Red1 (分散红 1)	C.I.111102872-52-8	
C.I. Disperse Red11 (分散红 11)	C.I.62015	2872-48-2
C.I. Disperse Red17 (分散红 17)	C.I.11210	3179-89-3
C.I. Disperse Yellow1 (分散黄 1)	C.I.10345	

C.I.Disperse Yellow1 (分散黄 1)	C.I.10345	
C.I.Disperse Yellow 3 (分散黄 3)	C.I.11855	2832-40-8
C.I.Disperse Yellow9 (分散黄 9)	C.I.10375	6373-73-5
C.I.Disperse Yellow39 (分散黄 39)		
C.I.Disperse Yellow49 (分散黄 49)		

含氯载体有机

英文名称(中文名称)

Dichlorobenzenes 二氯苯

Trichlorobenzenes 三氯苯

Tetrachlorobenzenes 四氯苯

Pentachlorobenzenes 五氯苯

Hexachlorobenzene 六氯苯

Chlorotoluenes 氯甲苯

Dichlorotoluenes 二氯甲苯

Trichlorotoluenes 三氯甲苯

Tetrachlorotoluenes 四氯甲苯

Pentachlorotoluene 五氯甲苯

禁止使用阻燃剂

英文名称 (中文名称)	CAS 编号	英文缩写
Polybrominatedbiphenyles (多溴联苯)	59536-65-1	PBB
Tri-(2,3-dibromopropyl)-phosphate[三-(2,3-二溴丙基)-磷酸酯]	126-72-7	TRIS
Tris-(aziridinyl)-phosphinooxide[三-(氮环丙基)磷化氧]	5455-55-1	TEPA

附件 7：生态纺织品标签 Eco-label (2002/371/EC)

(2002 年 5 月 15 日) [以文件号 C (2002) 1844 通报]

文本与欧洲环保局相关

欧共体委员会关于制定欧共体纺织产品生态标签规范并修订 1999 / 178 / EC 的决议

欧洲共同体委员会(以下简称欧共体)，

根据建立欧共体条约，

根据欧洲议会和欧共体委员会 2000 年 7 月 17 日关于欧共体修订版生态标签授予计划的 (EC)1980 / 2000 号条例，特别是其中的第四款和第六款第一条，

鉴于：

(1) (EC)1980 / 2000 号条例规定，授予在关键性环境保护领域做出重大贡献的产品欧共体“生态标签”。

(2) (EC)1980 / 2000 号条例规定，欧共体将依据产品类别制定具体的生态标签的规范。

(3) 在每类产品有效期结束之前的适当时间内，也应及时提供对生态标签规范及与规范有关的评估与鉴定要求所做的总站，对规范的延续、取消或修订等问题提出建议。

(4) 应当对委员会 1999 年 2 月 17 日 1999 / 178 / EC 号关于制定欧共体纺织产品生态标签规范进行修订，以反映市场的发展。同时，应对 2001 / 831 / EC 号委员会决议延长欧共体 1999 / 178 / EC 号决议的有效期作修改。

(5) 应颁布制定本类产品具体生态规范的新的委员会决议，有效期为 5 年。

(6) 根据本决议制定的新规范和根据 1999 / 178 / EC 号决议制定的规范，应在不超过 12 个月的期限内同时有效。以便使已被授予或已经申请生态标签的公司，在本决议实施之前，有足够的时间使那些产品满足新规范。

(7) 本决议的措施是在“欧洲联盟标签委员会”起草的规范草案的基础上提出的，该委员会系根据 (EC) 1980 / 2000 号决议第十三款建立。

(8) 本决议提出的措施与 (EC)1980 / 2000 号决议第十七款委员会的意见相一致。

已经正式通过了本决议：

第一款

按 (EC)1980 / 2000 号决议授予“生态标签”的纺织产品必须是第二款中定义的“纺织产品”，并满足本决议附件中规定的生态规范。

第二款

产品分类中的“纺织产品”包括：

纺织服装服饰：以重量计算至少含有 90% 的纺织纤维的服装服饰（如手帕、围巾、包、购物包、帆布背包和背带等）。

家用纺织品：以重量计算至少含有 90% 的纺织纤维的室内使用的纺织产品，不包括墙布和地毯。

纤维、纱线和织物：用于服装、服饰及家用纺织品。

在计算“纺织服装和服饰”及“家用纺织品”的纺织纤维百分率时，不考虑羽绒、羽毛、薄膜和涂层的重量。

第三款

为管理上的考虑，赋予产品分类中的纺织产品以代码“016”。

第四款

1999 / 178 / EC 号决议第三款变更如下：

“产品分类定义和具体生态规范的有效期至 2003 年 5 月 31 日”。

第五款

本决议实施自 2002 年 6 月 1 日起至 2007 年 5 月 31 日止。

对于 2002 年 6 月 1 日前已获得生态标签的纺织产品的制造商，可继续使用其生态标签至 2003 年 5 月 31 日。

对于 2002 年 6 月 1 日前已经申请生态标签的纺织产品的制造商，可在 1999 / 178 / EC 决议的期限内授予其生态标签至 2003 年 5 月 31 日。

自 2002 年 6 月 1 日起，纺织产品新的授予申请应满足本决议的规范。

第六款

将决议通知欧共体各成员国。

2002 年 5 月 15 日 布鲁塞尔

Margot WALLSTROM

共同体成员

附件:

规范框架

规范的目的

这些规范的执行旨在减少整个纺织生产链(包括纤维生产、纺纱、织造、漂白、染色和整理)中关键加工工序对水环境的污染。

本套规范设置的水平,可以促进具有较低环境影响的纺织产品的生态认证。

评估与检定

每一个规范中都规定了专用的评估与检定要求。

要求申请者提交的材料,如证明产品满足规范要求的声明、文件、分析试验报告或其他证据,应是申请者和/或他们的供应商提交的原始文件。

适当的场合,认证机构评估申请者可以用认证机构接受的、每一规范规定的测定方法之外的其他方法进行。

进、出口中涉及的考核单位是,标准条件[相对湿度(RH) $65\% \pm 2\%$ 和温度 $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$;由“ISO 139 纺织品——调湿和试验用标准大气”规定]下的 1kg 纺织产品。

适当的场合,认证机构可以索求支持文件,进行独立查证。

在评定应用和监控规定的符合性时,建议认证机构考虑已经认证过的 EMAS 或 ISO 14001 等环境管理体系的实施情况(注:不要求实施这种管理体系)。

规范

这套规范分为三类,内容分别覆盖纺织纤维、加工过程及化学药剂和产品用途的适应性。

纺织纤维

本部分中设置了聚丙烯腈系纤维、棉和其他天然纤维素种子纤维、弹性纤维、亚麻和其他韧皮纤维、含脂羊毛及其他角蛋白纤维、再生纤维素纤维、聚酰胺纤维、聚酯纤维、聚丙烯纤维的专项规范。除矿物纤维、玻璃纤维、金属纤维,碳纤维和其他无机纤维外,没有设置专项规范的其他纤维也属于纺织纤维的范畴。

如果某类纤维的含量低于产品中纤维总重量的 5%,不需要执行此纤维的专项规范。回用纤维也不需要执行此纤维专项的规范,但如果某类回用纤维的含量占产品中所有纤维总重量的 85%及以上,则必须执行相应的纤维规范,或者回用纤维回用前的纤维规范(循环起始点)。本文中的回用纤维仅指纺织品和服装加工中切下的纤维或由先前的消费者废弃的(纺织品或别的制品中的)纤维。

评估与检定: 申请者应当提供纺织产品成分的具体信息。

1. 聚丙烯腈系纤维

(a) 纤维生产厂出厂纤维中残余丙烯腈的含量应低于 1.5mg / kg。

评估与检定: 申请者提交的检测报告应采用开水抽取、毛细管气-液色谱定量测量的方法。

(b) 每生产 1kg 纤维, 从聚合至纺丝溶液制备期间, 年均向大气排放的丙烯腈的量应不超过 1g。

评估与检定: 申请者需提供有关文件和 / 或测试报告以证明产品符合本规范, 并提出声明。

2. 棉及其他天然纤维素种子纤维(包括木棉)

棉及其他天然纤维素种子纤维(以下简称为棉)中, 下列每一种杀虫剂的含量都不得超过 0.05mg/kg (允许用敏感性试验方法): 艾氏剂、敌菌丹、氯丹、DDT、狄氏剂、异狄氏剂、七氯、六氯苯、 α -六六六(六氯化苯)(总异构体)、2,4,5-三氯苯氧基乙酸、乙酯朱螨醇、地乐酚(二硝基苯酚)、久效磷、五氯苯酚、毒杀芬、甲胺磷、甲基对硫磷、对硫磷、磷胺。

如果 50% 以上的棉纤维成分是有有机生长棉或转基因棉, 也就是说, 由一个独立的机构认定, 棉纤维以符合 1991 年 6 月 24 日委员会关于农产品有机种植和农副产品描述的法令(ECC)2092 / 91 号中要求的生产和检验办法生产, 此规范不适用。

如果能够出具文件性证据, 确认最终产品所用的棉纤维中至少 75% 由农民种植, 并且出具这些农民没有对农田、棉株或棉花本身施用上面所列物质的声明, 此规范不适用。

如果是 100% 有机生长棉, 也就是说, 由一个独立的机构认定, 棉花以符合 1991 年 6 月 24 日委员会法令(ECC)2092 / 91 号中要求的生产和检验办法生产, 申请者可以在生态标签一侧标注“生态棉”。

申请者需提交有机鉴别的证据, 或者农民没有使用上述所列物质的文件证据, 或者使用下述试验方法的试验报告: USEPA 8081A[有机氯杀虫剂, 使用超声波或索格利特萃取器萃取, 采用非极性溶剂(异辛烷或正己烷)], 8151A(氯化除草剂, 使用甲醇), 8141A(有机磷化合物), 或 8270C(半挥发性有机化合物)。

3. 弹性纤维

(a) 不能使用有机锡化合物。

评估与检定: 申请者需提交没有使用有机锡化合物的声明。

(b) 每生产 1kg 纤维, 聚合和纺丝中, 排放至空气中的芳族二异氰酸酯的年均排放量不超

过 5mg。

评估与检定: 申请者需提交详细的文件, 和 / 或能证明满足本规范要求的试验报告以及符合本规范声明。

4. 亚麻及其他韧皮纤维 (包括大麻、黄麻和苧麻)

亚麻及其他韧皮纤维不能由沤麻生产, 除非对沤麻废水进行处理, 并将大麻沤麻废水的 COD 和 TOC 降低 75% 以上, 亚麻及其他韧皮纤维降低 95% 以上。

评估与检定: 如果使用沤麻生产纤维, 申请者需提交使用 ISO 6060 (COD) 的试验报告, 证明满足本规范的要求。

5. 含脂羊毛及其他角蛋白纤维(包括绵羊毛、骆驼毛、羊驼毛和山羊毛)

(a) 以下物质的总含量应不超过 0.5mg/kg: γ -六六六、 α -六六六号、 β -六六六、 δ -六六六、狄氏剂、异狄氏剂、p,p'-DDT、p,p'-DDD。

(b) 以下物质的总含量应不超过 2 mg/kg: 二嗪农、烯虫磷、毒虫畏 (杀螟威)、除线磷、毒死蝉、皮蝇硫磷。

(c) 以下物质的总含量不超过 0.5mg/kg: 氯氰菊酯、溴氰菊酯、杀灭菊酯、(RS) 氟氯氰菊酯、氟氯苯菊酯。

(d) 以下物质总含量不超过 2 mg/kg: 氟脲杀、杀虫隆。

如有文件证明 75% 以上的含脂原毛及其他解蛋白纤维由农民生产, 并且这些农民声明上面所列的物质没有对农田和动物上施用, 这些要求[详见(a)、(b)、(c)和(d), 分别实施]可以不实施。

评估与检定: 对于(a)、(b)、(c)和(d), 申请者需提交上述文件证明或使用 IWTO 测试方法草案 59 的测试报告。

(e) 向下水道排放污水时, 含脂原毛的 COD 排放量应不超过 60g/kg。同时, 应对污水离线处理, 将 COD 含量至少降低 75% (年平均值)。

对于在线处理和排放到地表水中的污水, 含脂原毛的 COD 排放量应不超过 5g/kg, 污水的 pH 值应在 6~9 之间 (除非接受水的 pH 值超出了这个范围), 水温应低于 40°C (除非接受水的温度超过此值)。

评估与检定: 申请者应提交有关的数据以及按 ISO 6060 试验方法的试验报告。

6. 再生纤维素纤维(包括粘胶纤维、莱奥赛尔纤维、二醋酸酯纤维、铜氨纤维、三醋酸酯纤维)

(a) 纤维的 AOX 排放水平应不超过 250mg/kg。

评估与检定: 申请者需提交以 ISO 11480:1997 试验方法的试验报告 (受控燃烧和微库仑计)。

(b) 对于粘胶纤维, 纤维生产中向空气中排放的硫化物中的硫含量, 以年平均值表示, 每生产 1g 长丝不超过 120g, 每生产 1g 短纤维不超过 30g。当在一固定场所生产两种纤维时, 排放量不应超过相应的重量加权平均值。

评估与检定: 申请者需提交详细的文件, 和 / 或能证明满足本规范要求的试验报告以及符合本规范的声明。

(c) 对于粘胶纤维, 生产场所排放到水中的锌, 以年平均值表示, 应不超过 0.3g/kg。

评估与检定: 申请者需提交详细的文件, 和 / 或能证明满足本规范要求的试验报告以及符合本规范的声明。

(d) 对于铜氨纤维, 排离生产场所的废水中的铜的含量, 以年平均值表示, 应不超过 0.1mg/kg。

评估与检定: 申请者需提交详细的文件, 和 / 或能证明满足本规范要求的试验报告以及符合本规范的声明。

7. 聚酰胺纤维

在单体生产过程中, 排放至大气中的 N_2O , 以年平均值表示, 聚酰胺 6 纤维应不超过 6g/kg, 聚酰胺 66 纤维应不超过 50g/kg。

评估与检定: 申请者需提交详细的文件, 和 / 或能证明符合本规范的试验报告以及符合本规范的声明。

8. 聚酯纤维

(a) 聚酯纤维中锑的含量应不超过 260 mg/kg。如不含锑, 申请者可在生态标签一侧注明“无锑”(或类似字样)。

评估与检定: 申请者或者提交没有使用锑的声明, 或者提交一份用原子吸收光谱仪对湿处理之前的原料纤维直接测定的试验报告。

(b) 聚酯纤维的聚合过程中, VOC_S 的年平均排放量应不超过涤纶树脂生产量 1.2 g/kg (VOC_S 是指在 293.15K 下具有 0.01kPa 或更高的蒸汽压, 或者在特殊使用条件下具有相应的挥发性的任意有机化合物)。

评估与检定: 申请者需提交详细的文件, 和 / 或能证明满足本规范要求的试验报告以及

符合本规范的声明。

9. 聚丙烯纤维

不可使用铅基着色剂。

评估与检定: 申请者提交没有使用铅着色剂的声明,

加工过程和化学药剂

本部分的规范用于产品生产过程中的所有阶段, 包括纤维生产。回用纤维中可能含有某些在纤维以前的生命循环中应用的、本规范中不包括的染料或其他物质, 本规范也适用于这种情况。

10. 纤维和纱线用助剂和整理剂

(a) 上浆: 至少 95% 的纱线上浆物 (以干重计) 应可充分生物降解, 或者在废水处理工厂中可去除, 否则废水应重新处理。

评估与检定: 在本文中, “可被充分生物降解或可去除” 是指:

——使用方法 OECD 301A、OECD 301E、ISO 7827、OECD 302A、ISO 9887、OECD 302B 或 ISO 9888 之一进行试验时, 28 天内至少 70% 发生降解。

——或者, 使用方法 OECD 301B、ISO 9439、OECD 301C、OECD 302C、OECD 301D、ISO 10707、OECD 301F、ISO 9408、ISO 10708 或 ISO 14953 之一进行试验时, 28 天内至少 60% 发生降解。

——或者, 使用方法 OECD 303, 或者 ISO 11733 试验时, 28 天内至少 80% 发生降解。

——或者, 对于那些尚无试验方法的物质, 具有可生物降解或可去除的相同水平的证据。

申请者需提交适当的文件, 有效期内的证单 (sheets), 试验报告和 / 或声明, 说明所用的试验方法和试验结果, 证明所制备的上浆物符合本规范。

(b) 纺纱溶解添加剂, 纺纱添加剂和前纺制备剂 (包括梳棉油、纺纱加工药剂和润滑剂): 组成物中至少 90% (以干重计) 应可充分生物降解, 或者在废水处理工厂中可去除。

本要求不适用于后纺准备剂 (纺纱润滑剂、调湿剂)、络筒油、整经和加捻油、蜡、针织油、硅油和无机物质。

评估与检定: “可被充分生物降解或可去除” 的定义同 (a) 部分。申请者需提交适当的文件、有效期限内的证单 (sheets)、试验报告和 / 或声明, 注明所用试验方法和试验结果, 证明所有添加剂和制备都符合本规范。

(c) 产品的矿物油成分中多环芳香族碳水化合物 (PAH) 的含量, 按重量应小于 1.0%。

评估与检定：申请者需提交适当文件、有效期内的证单、产品说明书、说明多环芳香族碳水化合物的含量，或含有矿物油的产品中没有使用多环芳香族碳水化合物。

11. 杀虫剂或生物制品

(a) 在产品 and 半成品的运输或储存中不应使用氯酚（包括其盐或酯）、多氯联苯（PCB）和有机锡化合物。

评估与检定：申请者需提交在纱线、织物和最终产品中并没有使用这些物质或化合物的声明。这些声明按下述试验方法和极限值（threshold）验证：适当萃取，用醋酸酐衍生，使用带电子捕获检测器的毛细管气—液色谱仪测定，限值 0.05mg/kg。

(b) 不应在产品中使用杀虫剂或生物制品，否则在使用阶段会产生活性。

评估与检定：申请者需提交没有使用的声明。

12. 剥色或脱色

在剥色或脱色中，不应使用重金属的盐(离子除外)或甲醛。

评估与检定：申请者需提交没有使用的声明。

13. 增重整理

在纱线或织物的增重整理中，不应使用金属铈的化合物。

评估与检定：申请者需提交没有使用的声明。

14. 化学助剂

不能使用 APEO_s、LAS、DTDMAC、DSDMAC、DHTDMAC、EDTA 和 DTPA，在配制品或配方中也不能部分使用。

评估与检定：申请者需提交没有使用的声明。

15. 洗涤剂、织物柔软剂和整合剂

在每一个湿处理场所，以重量计，所用洗涤剂的至少 95%，织物柔软剂的至少 95%，整合剂的至少 95%，应可充分生物降解，或者在废水处理工厂中可去除。

评估与检定：“可充分生物降解或者在废水处理工厂中可去除”的定义同纤维、纱线用助剂和整理剂的相关规范。申请者需提交适当的文件、有效期内的证单、试验报告和 / 或声明，

注明所使用的试验方法和试验结果, 证明所用的洗涤剂、织物柔软剂和螯合剂符合规范。

16. 漂白剂

总体上, 漂白中 AOX 的排放量应低于 40mg/kg 氯。下述情形下 AOX 的排放水平应低于 100mg/kg 氯;

——亚麻和其他韧皮纤维。

——棉, 聚合度在 1800 以下, 用于白色的最终产品。

本要求不适用于再生纤维素纤维的生产。

申请者应或者提交没有使用含氯漂白剂的声明, 或者提交使用试验方法 ISO 9562 或 prEN 1485 的试验报告。

17. 染料中杂质

所用染料中离子性杂质的含量应不超过下列限值: Ag 100mg/kg; As 50mg/kg; Ba 100mg/kg; Cd 20mg/kg; Co 500ppm; Cr 100mg/kg; Cu 250mg/kg; Fe 2500mg/kg; Hg 4mg/kg; Mn 1000mg/kg; Ni 200mg/kg; Pb 100mg/kg; Se 20mg/kg; Sb 50mg/kg; Sn 250mg/kg; Zn 1500mg/kg。

评定中, 只考虑杂质, 不考虑作为染料分子组成部分的金属(例如, 金属络合染料、某些反应性染料等的金属组分)。

申请者需提交符合的声明。

18. 颜料中的杂质

颜料中所用的离子性杂质不应超过下列限值: As 50mg/kg; Ba 100mg/kg; Cd 50mg/kg; Cr 100mg/kg; Hg 25mg/kg; Pb 100 mg/kg; Se 100 mg/kg; Sb 250 mg/kg; Zn 1000 mg/kg。

申请者需提交符合的声明。

19. 铬媒染色

不允许进行铬媒染色。

申请者需提交没有使用铬媒染色的声明。

20. 金属络合染料

如果使用了铜基、铬基或镍基金属络合染料;

(a) 对于纤维素纤维染色加工, 如果染色配方中含有金属络合染料, 每一种所用的金属络合

染料, 只允许有低于加入染料的 20%排放到废水中 (无论在线或离线)。

对于其他纤维的染色加工, 如果染色配方中含有金属络合染料, 每一种所用的金属络合染料, 只允许有低于加入染料的 7%排放到废水中 (无论在线或离线)。

申请者或者提交没有使用铜基、铬基或镍基金属络合染料的声明, 或者提交文件和使用下述方法试验的试验报告: 铜基和镍基染料, ISO 8288; 铬基染料, ISO 9174 或 prEN 1233。

(b) 处理后排放到水中的金属不能超过: Cu 75mg/kg (纤维、纱线或织物); Cr 50mg/kg; Ni 75mg/kg。

申请者或者提交没有使用的声明, 或者提交文件和使用下述试验方法的报告: 铜基和镍基染料 ISO 8288; 铬基染料 ISO 9147 或 prEN 1233。

21、偶氮染料

不能使用可裂解出下列芳香胺的偶氮染料。

4-氨基联大苯	92-67-1
联苯胺	92-87-5
4-氯-邻甲基苯胺	95-69-2
2-萘胺	91-59-8
邻氨基偶氮甲苯	97-56-3
2-氨基-4-硝基甲苯	99-55-8
对氯苯胺	106-47-8
2, 4-二氨基苯甲醚	615-05-4
4, 4'-二氨基二苯甲烷	101-77-9
3, 3'-二氯联苯胺	91-94-1
3, 3'-二甲氧基联苯胺	119-90-4
3, 3'-二甲基联苯胺	119-93-7
3, 3'-二甲基-4, 4'-二氨基二苯甲烷	838-88-0
邻甲酚定	120-71-8
4, 4'-亚甲基-二-(2-氯苯胺)	101-14-4
4, 4'-二氨基二苯醚	101-80-4
4, 4'-二氨基二苯硫醚	139-65-1
邻甲苯胺	95-53-4
2, 4-二氨基甲苯	95-80-7
2, 4, 5-三甲基苯胺	137-17-7
4-氨基偶氮苯	60-09-3
邻甲氧基苯胺	90-04-0

评估与检定：申请者需提交没有使用这些染料的声明，这些声明可使用下述试验方法和极限值查证：德国方法 B-82-02，或法国方法 XP G08-014，限值 30 mg/kg。（注：存在 4-氨基偶氮苯时，可能会出现虚假的正值，建议进行确认。）

22. 对生殖具有致癌性、诱变性和毒性的染料

(a) 下列染料不能使用（C.I.是染料索引结构编号，下同）：

C.I.碱性红 9

C.I.分散蓝 1

C.I.酸性红 26

C.I.碱性紫 14

C.I.分散橙 11

C.I.直接黑 38

C.I.直接蓝 6

C.I.直接红 28

C.I.直接黄 3

评估与检定：申请者需提交没有使用这些染料的声明。

(b)不允许使用内含 0.1%（以重量计）以上的被禁物质或应用时因具有下列风险（或其组合）而可能被禁的物质的染料或染料配制品：

R40（致癌性的有限证据）

R45（可能致癌）

R46（可能造成遗传基因的破坏）

R49（可能由吸入致癌）

R60（可能降低生育）

R61（可能对胎儿造成伤害）

R62（可能具有降低生育的风险）

R63（可能具有对胎儿造成伤害的风险）

R68（可能具有不可逆转效应的风险）

如同 1967 年 6 月 27 日的委员会指令 67/548/EEC 中就法律、法规和行政条例及其修正案中涉及的危险物质分类、包装和标志的内容。

评估与检定：申请者需提交没有使用这些染料的声明。

23. 潜在的致敏染料

下列染料只有在染色纤维、纱线和织物的汗渍色牢度（酸汗和碱汗）至少为 4.0 级时才能使用：

C.I.分散蓝 3	C.I.61 505
C.I.分散蓝 7	C.I.62 500
C.I.分散蓝 26	C.I.63 305
C.I.分散蓝 35	
C.I.分散蓝 102	
C.I.分散蓝 106	
C.I.分散蓝 124	
C.I.分散橙 1	C.I.11 080
C.I.分散橙 3	C.I.11 005
C.I.分散橙 37	
C.I.分散橙 76	
(过去的编号为橙 37)	
C.I.分散红 1	C.I.11 110
C.I.分散红 11	C.I.62 015
C.I.分散红 17	C.I.11 210
C.I.分散黄 1	C.I.10 345
C.I.分散黄 9	C.I.10 375
C.I.分散黄 39	
C.I.分散黄 49	

评估与检定: 申请者需提交一份没有使用这些染料的声明, 或者提交使用下述色牢度试验方法的试验报告: ISO 105-E04 (酸汗和碱汗, 与多纤维贴衬织物对比)。

24. 用于聚酯的卤化物载体

不能使用卤化载体。

评估与检定: 申请者需提交没有使用的声明。

25. 印花

印花色浆不应含有超过 5%的挥发性有机化合物(VOC₅: 指在 293.15K温度下具有 0.01kPa 或更高的蒸汽压,或者在一些特殊使用条件下具有相应的挥发性的任何有机化合物)。

评估与检定：申请者需提交一份没有进行印花的声明，或者提交合适的文件，说明符合规范以及一份申请者声明。

26. 甲醛

最终织物中，游离甲醛和部分可水解的甲醛含量，直接与皮肤接触的产品应不超过 30 mg/kg，其他产品应不超过 300 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。

27. 湿加工中排放的废水

(a)湿加工场所排放的废水（不包括含脂羊毛洗毛场所和亚麻沤麻场所），当处理后（在线或离线）向地表水排放时，年平均 COD 的含量应少于 25g/kg。

评估与检定：申请者需提交详细的文件和使用 ISO 6060 的试验报告，连同一份申请者的声明，说明符合本规范。

(b)如果污水在线处理而且直接排向地表水，其 pH 值应在 6~9 之间（除非接受水的 pH 值超出了该范围），温度低于 40℃（接受水的温度高于此值时除外）。

评估与检定：申请者需提交一份文件和试验报告，连同一份申请者声明，说明符合本规范。

28. 阻燃剂

不允许使用内含 0.1%（以重量计）以上的被禁物质或应用时因具有下列风险（或其组合）而可能被禁的物质的阻燃剂或阻燃剂配制品：

- R40（致癌性的有限证据）
- R45（可能致癌）
- R46（可能造成遗传基因的破坏）
- R49（可能由吸入致癌）
- R50（对水生有机体剧毒）
- R51（对水生有机体有毒）
- R52（对水生有机体有害）
- R53（对水环境造成长期的不利影响）

- R60（可能降低生育）
- R61（可能对胎儿造成伤害）
- R62（可能具有降低生育的风险）
- R63（可能具有对胎儿造成伤害的风险）
- R68（可能造成不可逆转效应的风险）

本要求不适用于以下两种情况：在上述的任一种风险场合下使用的阻燃剂，因自身化学性的改变而丧失了原分类；以施用之前的形式残留在被整理纱线或织物上，残留量小于 0.1% 的阻燃剂。

评估与检定：申请者或者提交没有使用阻燃剂的声明，或者说明使用哪种阻燃剂，并提交文件（例如有效日期的证单）和/或声明，说明那些阻燃剂符合本规范。

29. 抗缩整理

卤化防收缩物质和制备只能用于毛条。

评估与检定：申请者需提交没有使用的声明（用于毛条除外）。

30. 整理剂

不允许使用内含 0.1%（以重量计）以上的被禁物质或应用时因具有下列风险（或其组合）而可能被禁的物质的整理剂或整理剂配制品：

- R40（致癌性的有限证据）
- R45（可能致癌）
- R46（可能造成遗传基因的破坏）
- R49（可能由吸入致癌）
- R50（对水生有机体剧毒）
- R51（对水生有机体有毒）
- R52（对水生有机体有害）
- R53（对水环境造成长期的不利影响）
- R60（可能降低生育）
- R61（可能对胎儿造成伤害）
- R62（可能具有降低生育的风险）
- R63（可能具有对胎儿造成伤害的风险）

R68（可能造成不可逆转效应的风险）

与指令 67/548/EEC 和它以后的修正案中的规范相同。

评估与检定：申请者或者提交没有使用整理剂的声明，或者说明使用了哪一种整理剂，并且提交文件（例如有效期内的证单），和/或说明这些整理剂符合本规范的声明。

31. 填充物

(a) 在适当场合，由纺织纤维组成的填充材料应符合纺织纤维的规范（第 1～第 9）。

(b) 填充材料应符合第 11 条“杀虫剂或生物制品”以及第 26 条“甲醛”。

(c) 用于洗涤填充物（软毛、羽绒、天然和合成纤维）的洗涤剂和其他化学品应符合第 14 条“化学助剂”和第 15 条“洗涤剂、织物柔软剂和螯合剂”。

评估与检定：同相关规范。

32. 涂覆、层压和覆膜

(a) 由聚氨酯制作的产品，应符合第 3 条（a）中有关有机锡的规定和第 3 条（b）中有关向空气中排放芳族二异氰酸酯的规定。

评估与检定：同相关规范。

(b) 由聚酯制作的产品，应符合第 8 条（a）中有关镉含量的规定和第 8 条（b）中有关聚合过程中 VOC_S排放量的规定。

评估与检定：同相关规范。

(c) 涂覆、层压和覆膜不应使用塑料制品或溶剂制作，这些塑料制品和溶剂属于被禁物质，或者应用时因具有下列风险（或其组合）而可能被禁。

R40（致癌性的有限证据）

R45（可能致癌）

R46（可能造成遗传基因的破坏）

R49（可能由吸入致癌）

R50（对水生有机体剧毒）

R51（对水生有机体有毒）

R52（对水生有机体有害）

R53（在水环境造成长期的不利影响）

R60（可能降低生育）

R61（可能对胎儿造成伤害）

R62（可能具有降低生育的风险）

R63（可能具有对胎儿造成伤害的风险）

R68（可能造成不可逆转效应的风险）

与指令 67/548/EEC 和它以后的修正案中规定相同。

评估与检定：申请者需提交一份没有使用这类塑料制品和溶剂的声明。

33. 耗能和耗水

要求申请者，在自愿的基础上，提交有关制造场所，包括纺纱、针织、织造和湿加工的耗水和耗能详细信息。

评估与检定：要求申请者，在自愿的基础上，提供上述信息。

产品用途的适应性

下面的规范适用于染色纱线、最终织物或产品，按相关方法试验。

34. 洗涤和干燥中的尺寸变化

如果尺寸变化超过了下列规定，应将尺寸变化率（%）的信息标注在使用标签上和包装上，和/或给出其他产品信息：

——窗帘、可洗涤和可撤换的家具织物为 2%（经向和纬向）。

——其他的机织产品为 6%（经向和纬向）。

——其他针织产品为 8%（经向和纬向）。

——毛圈类毛巾织物为 8%（经向和纬向）。

本规范不适用于：

——纤维或纱线。

——标签标明“仅干洗”的或者类似的产品（对于此类标志的产品，其范围与正常实际使用情况相同）。

——不可撤换、不可洗涤的家具织物。

评估与检定：申请者或者提交使用试验方法 ISO 5077 的试验报告，但使用方法需作如下修改，以产品标注的温度洗涤 3 次，除非产品上注明需使用其他干燥方法，每次洗涤循环后都以产品标注的温度翻转烘干，根据洗涤符号选择载荷（2 或 4kg）。超出了上述任何限制之处，都需要提交使用标签、包装，和/或其他产品信息的复印件。

35. 耐洗涤色牢度

耐洗涤色牢度，变色至少应 3~4 级，沾色至少应 3~4 级。

本规范不适用于标签标明“仅干洗”或者类似产品（对于此类标志的产品，其范围与正常实际使用情况相同）、白色产品、不染色印花的产品、不可洗涤的家具织物。

评估与检定：申请者提交使用方法 ISO 105 C06（单洗，以产品标注的温度，使用过硼酸盐洗涤剂）试验的试验报告。

36. 耐汗渍色牢度（酸汗和碱汗）

耐汗渍色牢度（酸汗和碱汗）至少应 3~4 级（变色和沾色）。

但是，对于深色织物（标准深度 > 1/1）以及由再生羊毛制成，或者组成成分中含有超过 20% 的蚕丝的织物，也允许 3 级。

本规范不适用于白色产品、不染色印花的产品、家具织物、窗帘或用于室内装饰的类似纺织品。

评估与检定：申请者提交使用方法 ISO 105 E04（酸汗和碱汗，与多纤维贴衬织物对照）试验的试验报告。

37. 耐湿摩擦色牢度

耐湿摩擦色牢度至少应 2~3 级。但是对于用靛蓝染料染色的粗斜纹棉布（牛仔布），也允许 2 级。

本规范不适用于白色产品、不染色印花的产品。

评估与检定：申请者需提交使用方法 ISO 105 X12 试验的试验报告。

38. 耐干摩擦色牢度

耐干摩擦色牢度至少应 4 级。

但是，对于用靛蓝染料染色的粗斜纹棉布（牛仔布），也允许 3~4 级。

本规范不适用于白色产品、不染色印花的产品，和用于室内装饰的窗帘或类似纺织品。

评估与检定：申请者提交使用方法 ISO 105 X12 试验的试验报告。

39. 耐光色牢度

家具、窗帘或帷幔用织物，耐光色牢度至少应 5 级；其他产品耐光色牢度至少 4 级。

但是，家具、窗帘或帷幔用织物的颜色较浅（标准深度 $<1/12$ ）时，以及组成成分中有超过 20%的羊毛，或角蛋白纤维，或蚕丝，或亚麻，或其他韧皮纤维时，也允许 4 级。

本要求不适用于床垫套、床垫防护物或内衣。

评估与检定：申请者需提交使用方法 ISO 105 B02 试验的试验报告。

40. 生态标签上标注的信息

生态标签第二格中应包括以下内容：

——降低了水污染

——限制了危害性物质

——覆盖了全部产品生产链

评估与检定：申请者应提交一份包装上有标签的产品样品和符合本规范的声明。

附件 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/T 18401—2003 代替 GB 18401—2001

国家质量监督检验检疫总局 2003-11-27 发布

2005-01-01 实施

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

National general safety technical code for textile products

前言

《国家纺织产品基本安全技术规范》是依据《中华人民共和国标准化法》、《中华人民共和国产品质量法》等法律法规制定的强制性国家标准。

纺织产品在印染和后整理等过程中要加入各种染料、助剂等整理剂，这些整理剂中或多或少地含有或产生对人体有害的物质。当有害物质残留在纺织品上并达到一定量时，就会对人们的皮肤，乃至人体健康造成危害。因此，有必要对纺织产品提出安全方面的最基本的技术要求，使纺织产品在生产、流通和消费过程中能够保障人体健康和人身安全。

鉴于纺织产品的用途广泛，本技术规范明确限定了适用范围。对那些不属于本技术规范范围的产品，在附录 A 中列出。

本技术规范仅对纺织产品的基本安全性能提出要求，其他要求按相应标准执行。

本技术规范自实施之日起代替 GB 18401—2001《纺织品 甲醛含量的限定》。

本技术规范于 2005 年 1 月 1 日起实施。2005 年 1 月 1 日前生产并符合相应标准要求的产品允许在市场上销售，过渡期一年，直到 2006 年 1 月 1 日止。本技术规范实施后，其他相关标准等技术文件中对纺织产品的基本安全技术要求不符合本技术规范规定的，应以本技术规范为准。

本技术规范的附录 A、附录 B 为资料性附录，附录 C 为规范性附录。

本技术规范由中国纺织工业协会提出。

本技术规范由全国纺织品标准化技术委员会归口。

本技术规范由纺织工业标准化研究所、国家棉纺织产品质量监督检验中心负责起草。

本技术规范主要起草人：郑宇英、徐路、王宝军。

本技术规范由国家标准化管理委员会（国家标准化管理局）负责解释。



国家纺织产品基本安全技术规范

1 范围

本技术规范规定了纺织产品的基本安全技术要求、试验方法、检验规则及实施与监督。纺织产品的其他要求按有关的标准执行。

本技术规范适用于在我国境内生产、销售和使用的服用和装饰用纺织产品。出口产品可依据合同的约定执行。

附录 A 中所列举产品不属于本技术规范的范畴, 供需双方另有协议或国家另有规定的除外。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本技术规范的引用而成为本技术规范的条款。凡是注日期的引用文件, 其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本技术规范, 然而, 鼓励根据本技术规范达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件, 其最新版本适用于本技术规范。

GB/T 2912.1 纺织品 甲醛的测定 第 1 部分: 游离水解的甲醛(水萃取法)

GB/T 3920 纺织品 色牢度试验 耐摩擦色牢度(GB/T 3920-1997, eqv ISO 105-X12: 1993)

GB/T 3922 纺织品耐汗渍色牢度试验方法(GB/T 3922-1995, eqv ISO 105-E04: 1994)

GB/T 5713 纺织品 色牢度试验耐水色牢度(GB/T 5713-1997, eqv ISO 105-E01: 1994)

GB/T 7573 纺织品水萃取液 pH 值的测定(GB/T 7573-2002, ISO 105-E01: 1994, MOD)

GB/T 17592.1 纺织品 禁用偶氮染料检测方法第 1 部分: 气相色谱/质谱法

GB/T 18886 纺织品 色牢度试验 耐唾液色牢度

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本技术规范。

3.1

纺织产品 **textile products**

以天然纤维和化学纤维为主要原料, 经纺、织、染等加工工艺或再经缝制、复合等工艺而制成的产品, 如纱线、织物及其制成品。

3.2

基本安全技术要求 **general safety specification**

为保证纺织产品对人体健康无害而提出的最基本的要求。

3.3

婴幼儿用品 products for babies

年龄在 24 个月以内的婴幼儿使用的纺织产品。

3.4

直接接触皮肤的产品 products with direct contact to skin

在穿着或使用，产品的大部分面积直接与人体皮肤接触的纺织产品。

3.5

非直接接触皮肤的产品 products without direct contact to skin

在穿着或使用，产品不直接与人体皮肤接触、或仅有小部分面积直接与人体皮肤接触的纺织产品。

4 产品分类

4.1 产品分为 3 类：

A 类：婴幼儿用品；

B 类：直接接触皮肤的产品；

C 类：非直接接触皮肤的产品。

附录 B 给出了 3 类产品的典型实例。

4.2 需用户再加工后方可使用的产品（例如，面料、绒线）根据最终用途归类。

5 技术要求

5.1 纺织产品的基本安全技术要求见表 1

表 1

项目		A 类	B 类	C 类
甲醛含量/ (mg/ kg) ≤		20	75	300
PH值 ³		4.0~7.5	4.0~7.5	4.0~9.0
色牢度 ^b /级	耐水 (变色、沾色)	3~4	3	3
	耐酸汗渍 (变色、沾色)	3~4	3	3
	耐碱汗渍 (变色、沾色)	3~4	3	3
	耐干摩擦	4	3	3
	耐唾液 (变色、沾色)	4	—	—
异味		无		
可分解芳香胺染料		禁用		
a 后续加工工艺中必须要经过湿处理的产品, pH 值可放宽至 4.0~10.5 之间。				
b 洗涤褪色型产品不要求。				
c 在还原条件下染料中不允许分解出的致癌芳香胺清单见附录 C。				

5.2 婴幼儿用品应符合 A 类产品的技术要求, 直接接触皮肤的产品应符合 B 类产品的技术要求, 非直接接触皮肤的产品应符合 C 类产品的技术要求。

5.3 婴幼儿用品必须在使用说明上标明“婴幼儿用品”字样。其他产品应在使用说明上标明所符合的安全技术要求类别。

注: 一般适于身高 80cm 及以下婴幼儿使用的产品可作为婴幼儿用品。

6 试验方法

6.1 甲醛含量的测定按 GB/T 2912.1 执行。

6.2 pH 值的测定按 GB/T 7573 执行。

6.3 耐水色牢度的测定按 GB/T 5713 执行。

6.4 耐酸碱汗渍色牢度的测定按 GB/T 3922 执行。

6.5 耐干摩擦色牢度的测定按 GB/T 3920 执行。

6.6 而唾液色牢度的测定按照 GB/T 18886 执行。

6.7 异味

异味的判定采用嗅觉评判的方法, 评判人员应是经过一定训练和考核的专业人员。

样品开封后, 立即进行该项目的检测。试验应在洁净的无异常气味的环境中进行。操作者必须戴手套, 双手拿起试样靠近鼻腔, 仔细嗅闻试样所带有的气味, 如检测出有霉味、高沸程石油味 (如

汽油、煤油味)、鱼腥味、芳香烃气味中的一种或几种,则判为“有异味”,并记录异味类别。否则判为“无异味”。

应用 3 人独立评判,并以 2 人一致的结果为样品检测结果。

6.8 可分解芳香胺染料按 GB/T 17592.1 执行,检出限为 20mg/kg。

7 检验规则

7.1 从每批产品中按品种、颜色随机抽取有代表性样品,每个品种和每个颜色各抽取 1 个样品。

7.2 布匹至少距布端 2m 取样,样品尺寸为长度不小于 0.5m 的整幅宽;服装或制品的取样数量应满足试验需要。

7.3 样品抽取后密封放置,不应进行任何处理。

7.4 根据产品类型(安全要求类别)对照表 1 评定,如果样品的测试结果全部符合表 1 的要求(含有 2 种以及上组件的产品,每种组件均符合表 1 的要求),则该样品的基本安全性能合格,否则不为合格。

注:一般,对 B 类和 C 类产品中重量不超过整件制品的 1% 的小型组件可不要求。

7.5 如果所抽取样品全部合格,则判定该批产品的基本安全性能合格。如果有不合格样品,则判定该样品所代表的品种或颜色的产品不合格。

8 实施与监督

8.1 依据《中华人民共和国标准化法》及《中华人民共和国标准化法实施条例》的有关规定,从事纺织产品科研、生产、经营的单位和个人,必须严格执行本技术规范。不符合本技术规范的产品,禁止生产、销售和进口。

8.2 依据《中华人民共和国标准化法》及《中华人民共和国标准化法实施条例》的有关规定,国家机关、企事业单位及全体公民均有权检举、申诉、投诉违反本技术规范的行为。

8.3 依据《中华人民共和国产品质量》的有关规定,国家对纺织产品质量实施以抽查为主要方式的监督检查制度。

8.4 本技术规范如涉及产品认证等工作按国家有关法律、法规的规定执行。

9 法律责任

对违反本技术规范的行为,依据《中华人民共和国标准化法》、《中华人民共和国产品质量法》等有关法律、法规的规定处罚。

附录 A

(资料性附录)

不属本技术规范范围的纺织产品目录

- A.1 土工布、防水油毡基布等工程用纺织产品
- A.2 造纸毛毯、帘子布、过滤布、绝缘纺织品等工业用纺织产品
- A.3 无土栽培基布等农业用纺织产品
- A.4 防毒、防辐射、耐高温等特种防护用品
- A.5 渔网、缆绳、登山用绳索等绳网类产品
- A.6 麻袋、邮包等包装产品
- A.7 医用纱布、绷带等医疗用品
- A.8 布艺、毛绒类玩具
- A.9 装饰挂布、工艺品等装饰小物件
- A.10 广告灯箱布、遮阳布等室外装饰产品

附录 B

(资料性附录)

纺织产品分类示例

表 B.1 给出的产品作为陈述产品分类的示例。表 B.1 中没有列出的产品应按照产品的最终用途确定类型。

表 B.1

类 型	典型示例
A 类 (婴幼儿用品)	尿布、尿裤、内衣、围嘴儿、睡衣、手套、 袜子、外衣、帽子、床上用品
B 类 (直接接触皮肤的产品)	文胸、腹带、背心、短裤、棉毛衣裤、衬衣 (夏天) 裙子、(夏天) 裤子、袜子、床单
C 类 (非直接接触皮肤的产品)	毛衣、外衣、裙子、裤子、窗帘、床罩、墙 布、填充物、衬布

附录 C

(规范性附录)

还原条件下染料中不允许分解出的芳香胺清单

表 C.1 第一类 对人体有致癌性的芳香胺

英文名称	中文名称	化学文摘编号
4-aminobiphenyl	4-氨基联苯	[92-67-1]
benzidine	联苯胺	[92-87-5]
4-chloro- <i>o</i> -toluidine	4-氯-邻甲基苯胺	[95-69-2]
2-naphthylamine	2-萘胺	[91-59-8]

表 C.2 第一类 对动物有致癌性, 对人体可能有致癌性的芳香胺

英文名称	中文名称	化学文摘编号
<i>o</i> -aminoazotoluene	邻氨基偶氮甲苯	[97-56-3]
2-amino-4-nitrotoluene	2-氨基-4-硝基甲苯	[99-55-8]
<i>p</i> -chloroaniline	对氯苯胺	[106-47-8]
2,4-diaminoanisole	2,4-二氨基苯甲醚	[615-05-4]
4, 4'-diaminobiphenylmethane	4,4'-二氨基二苯甲烷	[101-77-9]
3, 3'-dichlorobenzidine	3,3'-二氯联苯胺	[91-94-1]
3, 3'-dimethoxybenzidine	3,3'-二甲氧基联苯胺	[119-90-4]
3, 3'-dimethylbenzidine	3,3'-二甲基联苯胺	[119-93-7]
3, 3'-dimethyl-4, 4'-diaminobiphenylmethane	3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷	[838-88-0]
<i>p</i> -cresidine	2-甲氧基-5-甲基苯胺	[120-71-8]
4, 4'-methylene-bis-(2-chloroaniline)	4,4'-亚甲基-二-(2-氯苯胺)	[101-14-4]
4, 4'-oxydianiline	4,4'-二氨基二苯醚	[101-80-4]
4, 4'-thiodianiline	4,4'-二氨基二苯硫醚	[139-65-1]
<i>o</i> -toluidine	邻甲苯胺	[95-53-4]
2,4-toluyldiamine	2,4-二氨基甲苯	[95-80-7]
2,4,5-trimethylaniline	2,4,5-三甲基苯胺	[137-17-7]
<i>o</i> -anisidine	邻甲氧基苯胺	[90-04-0]

2,4-xylydine	2,4-二甲基苯胺	[95-68-1]
2,6-xylydine	2,6-二甲基苯胺	[87-62-7]

