

# 高湿态环境下 NO<sub>2</sub> 致活性染料面料 色变原因分析及解决方案

胡青青, 陈红霞

(江苏金太阳纺织科技股份有限公司, 江苏 南通 226314)

**摘要:**为探索多雨季季节空气中二氧化氮对面料颜色的影响,采用人工模拟环境和实际环境对面料进行试验,找出可能产生面料折痕变色或褪色的原因,提供有效的预防措施,建立并加强对高湿态下二氧化氮色牢度指标的检测。结果表明:蒽醌结构的染料容易发生变色现象,可用 C-5X 蓝部分代替;高湿态下的二氧化氮容易导致面料变色,可通过降低面料裸露在空气中的时间和概率、生产车间的湿度以及缩短成品加工周期,减少面料发生折痕变色的风险;提升染料在纤维内部吸附量从而提高面料对二氧化氮的耐受力;提升布面 pH 值有助于提升面料对二氧化氮的耐受力。

**关键词:**蒽醌类染料;折痕变色;二氧化氮;褪色;烟气牢度

**中图分类号:**TS193.2

**文献标识码:**A

**文章编号:**1673-0356(2020)05-0029-04

一般活性印花或染色面料具有优异的手感、较佳的色牢度,一直占领着主流的消费市场。但活性面料也容易发生黄变或折痕处褪色的现象<sup>[1-3]</sup>,导致这一现象的原因有很多,包括面料的耐气候色牢度不达标(二氧化氮、燃气烟熏、大气臭氧、高湿二氧化氮),面料的质量指标不达标(pH 值),在面料的包装、运输、裁剪、仓储等过程中的环境因素(抗氧化剂、甲醛、增白剂,以及温度、湿度、光照)引起的变色。目前,面料耐二氧化氮色牢度的指标不在行业标准规定的测试范围之列,面料发货前不易发现,后期加工过程中易形成质量纠纷和投诉。本文就二氧化氮致活性面料变色的原因进行分析并提出了解决方案。

## 1 质量问题和分析

### 1.1 环境因素

近年来,中国大气污染问题日趋严重,空气质量成为人们的关注焦点。陈诚<sup>[4]</sup>研究了 2001—2011 年间,江苏沿江城市大气污染变化规律,其中 8 个城市 NO<sub>2</sub> 的浓度分布呈现出明显的季节变化特征,普遍在夏季偏低,形成明显的谷底,达到全年最低,在秋冬季节偏高,冬季达到全年最高。这是因为夏季雨水较多,大部分 NO<sub>2</sub> 都溶解在空气里的水汽中,由此引发的二氧化氮致全棉活性面料变色质量问题逐年上升。

### 1.2 问题分析

从印染厂发回的面料,外观检验时,没有发现色变现象。当将面料流转发到缝制工厂后,缝制工厂裁剪后,将面料叠放整齐暴露在空气中。当面料放置 2 周左右,面料折叠处即发生变色现象,环境湿度和污染度比较高的时候,面料放置 2~3 天颜色就会发生褪色现象。经过对变色或褪色面料进行分析、统计后发现,面料有如下特征:(1)折叠处发生变色的面料主要集中在艳蓝色、紫色、蓝灰色等颜色上,变色面料的蓝色色光萎暗,蓝色色光变浅甚至消失变成黄色或黄棕色,但面料折叠处的其他颜色没有明显变化,即沿着折痕处呈现一条明显的浅色或黄色条影,较正常部位颜色要浅。(2)这种折叠处发生变色或褪色的现象,从 2011 年开始出现并逐年增多,2015 年左右达到高峰,这期间的每年 5~10 月,空气湿热,雨水偏多,发生时间段有逐渐扩大的趋势。(3)发生面料变色的染厂车间不通风,空气比较浑浊;发生面料变色的缝制工厂,车间比较闷热,不通风。(4)发生变色(或褪色)的花型(或色布)折痕处的染料处方中,大都使用活性 P3R 蓝染料(C.I.活性蓝 49)或 KN-R 蓝(C.I.活性蓝 19),这类染料是一种以蒽醌结构为母体结构的艳蓝染料。

### 1.3 变色机理

以溴氨酸为染料母体的艳蓝色活性染料,具有较高的日晒牢度和鲜艳的色光,在鲜艳花型的表现上具有非常好的效果。但是这类染料容易发生烟气褪色,如活性艳蓝 X-BR、K-GR、KN-R、M-BR、P-3R 等。这是因为这些染料分子中具有游离氨基或亚氨基,当遇

收稿日期:2020-03-19

作者简介:胡青青(1986-),工程师,硕士研究生,主要从事染整新工艺及助剂应用开发,E-mail:hu\_qingqing042@126.com。

到空气中的二氧化氮气体时,会发生重氮化或亚硝化反应<sup>[5-7]</sup>,从而引起面料色泽变化。为了提高活性染料的耐氮氧化物的褪色牢度,染料分子上要避免留有游离氨基,可用取代氨基代替,或者在共轭体系中引入强吸电子基,以降低氨基上的电子云密度,使其不易受到二氧化氮的攻击。

针对变色现象的几个特征进行探讨,从多雨水季节空气中二氧化氮对面料颜色影响的角度进行分析,找出可能产生这一现象的原因以及有效的预防措施。从二氧化氮浓度、空气湿度、染料类型、染料浓度、加工工艺、储藏方式等方面模拟实际使用环境参数,建立实验室测试方法,形成有效的预防措施。

## 2 试验部分

### 2.1 材料

活性染料:C-5X 蓝(亨斯迈),P3R 蓝(C.I.活性蓝 49),K-BR 黑(C.I.活性黑 8),P-SG 黑(C.I.活性黑 1),KN-B 黑(C.I.活性黑 5)。

面料:全棉缎纹丝光面料(14.58 tex×14.58 tex/144×76),全棉斜纹磨毛面料(18.22 tex×27.76 tex/133×60,未丝光),全棉斜纹磨毛面料(18.22 tex×27.76 tex/133×60,丝光)。

### 2.2 仪器

BGY9802A 系列标准光源箱(南通宏大实验仪器有限公司),ADT600B-NO<sub>2</sub>便携式二氧化氮检测仪(深圳市奥迪特科技有限公司),高湿态二氧化氮色牢度测试仪(自制)<sup>[8]</sup>。

### 2.3 方法

实验室模拟试验:(1)用不同的染料分别对不同的面料在手工台板上进行刮色,然后对面料进行汽蒸和水洗,水洗时将 pH 值调至中性,未做柔软整理。(2)将面料(测试样)放入自制的高湿态二氧化氮色牢度测试仪器中,根据试验要求进行测试。同时,将控制样放置到试验仪器中,直至控制样变色至标样颜色为止,即为 1 个试验循环,可视为试验结束。(3)将测试样和控制样取出,立即在 D65 光源灯箱下进行评级。(4)其他要求及方法参考国标 GB/T11039《纺织品 色牢度试验耐大气污染物色牢度》第 4 部分:高湿氧化氮。

实际环境试验:将刮好的色样分别放在染厂和缝制工厂车间进行测试,测试时间段为 2017 年 8 月 1 日~31 日。

## 3 结果与讨论

### 3.1 低湿二氧化氮浓度对面料颜色的影响

将面料放置在二氧化氮色牢度测试仪器中,测试仓的相对湿度为 50% RH±2.5% RH,温度为(40±1)℃,NO<sub>2</sub>浓度为 5~15 ppm,染料浓度为 1%。试验发现,控制样在测试仓中测试 24 h 仍未发生变色,人为终止试验,采用变色灰卡评级,结果见表 1。

表 1 低湿态下不同浓度的二氧化氮致面料变色情况

NO <sub>2</sub> 浓度 /ppm	染料	全棉缎纹丝光/级	全棉斜纹磨毛(未丝光)/级	全棉斜纹磨毛(丝光)/级
5	P3R 蓝	4-5	4-5	4-5
	C-5X 蓝	4-5	4-5	4-5
	KBR 黑	4-5	4-5	4-5
	P-SG 黑	4-5	4-5	4-5
	KN-B 黑	4-5	4-5	4-5
10	P3R 蓝	4-5	4	4-5
	C-5X 蓝	4-5	4-5	4-5
	KBR 黑	4-5	4-5	4-5
	P-SG 黑	4-5	4-5	4-5
	KN-B 黑	4-5	4-5	4-5
15	P3R 蓝	4	4	4
	C-5X 蓝	4-5	4	4-5
	KBR 黑	4-5	4-5	4-5
	P-SG 黑	4-5	4-5	4-5
	KN-B 黑	4-5	4-5	4-5

从表 1 中可以看出,在低湿态下,无论是蒽醌结构的 P3R 蓝还是偶氮结构(包括含金属络合活性染料)或是 C-5X 蓝(结构未公开,推测是以甲贲结构为母体,活性基为乙烯砜型)的活性染料,采用变色灰卡评级时均具有较好的牢度。在标准光源灯箱中,采用 D65 光源用肉眼观察面料,没有发现明显色差。随着二氧化氮浓度的增大,面料也没有明显的变色现象。尽管当二氧化氮浓度达到 15 ppm 时,肉眼观察和灰卡评级时,面料之间并没有明显色差,仍符合国家一等品要求。因此,当环境中的湿度较低时,面料对二氧化氮具有较好的耐受力。

### 3.2 高湿条件下二氧化氮浓度对面料颜色的影响

将面料放置在二氧化氮色牢度测试仪器中,设置测试仓的相对湿度为 87.5% RH±2.5% RH,温度为(40±1)℃,NO<sub>2</sub>浓度为 5 ppm,染料浓度为 1%。控制样 3 h 即发生变色,采用变色灰卡评级,结果见表 2。

从表 2 可以看出,在高湿态环境中,采用变色灰卡对面料进行评级时,各面料及其染料对高湿态环境下二氧化氮的稳定性都有不同程度的下降,其中 P3R 蓝

下降尤为明显。用肉眼观察面料,P3R 蓝面料与原样之间的颜色有明显差异,发生了褪色现象;偶氮结构类染料(包括含金属)颜色稍微有点变浅而不是褪色,但是不明显。对 P3R 蓝而言,面料经过丝光后,其对高湿态环境下二氧化氮的稳定性要较未丝光的好一些。这可能是因为丝光工艺能增加纤维素纤维的无定形区,染料分子容易进入纤维内部,从而在一定程度上提升了染料耐高湿态下二氧化氮的牢度。在无水或水份含量非常少的情况下,二氧化氮还是具有相对稳定的性质。但是当空气中的水份含量较高时,裸露在空气中的折叠部位,最先接触到空气中的水份,二氧化氮遇水汽则会发生反应,生成亚硝酸,然后这些化学物质,以面料为载体,使面料表面堆积的染料最先发生重氮化或硝化反应,最终使面料发生变色。

此外,通过统计实际发生变色的成品面料数量,结果发现,全棉类未丝光面料占到总变色数量的 95% 以上,全棉类丝光面料只有不到 5%,其他为再生纤维素纤维(黏胶或天丝)类的面料。再生纤维素纤维类面料发生较少的变色,可能与纤维本身的结构有关,首先,天丝或黏胶的结晶度较低,无定形区较大,染料易进入纤维的内部;其次,这类纤维具有较多的潜在醛基,这些醛基具有较高的还原性,能提升面料对二氧化氮的耐受力。

表 2 高湿态下不同浓度的二氧化氮致面料变色情况

NO <sub>2</sub> 浓度 /ppm	染料	全棉缎纹丝光/级	全棉斜纹磨毛(未丝光)/级	全棉斜纹磨毛(丝光)/级
5	P3R 蓝	3	2	2-3
	C-5X 蓝	4	3-4	3-4
	KBR 黑	4	4	4
	P-SG 黑	4	4	4
	KN-B 黑	4	3-4	4

### 3.3 染料浓度对面料耐高湿二氧化氮色牢度的影响

将不同染料浓度的面料放置在高湿态二氧化氮色牢度测试仪器中,设置测试仓的相对湿度为 87.5%RH±2.5%RH,温度为(40±1)℃,NO<sub>2</sub>浓度为 5 ppm,控制样 3 h 即发生变色,采用变色灰卡评级,结果见表 3。

从表 3 可以看出,随着染料浓度的增加,面料耐高湿态下二氧化氮的能力逐步增强。用肉眼观察测试面料与原样之间的变色情况时,高浓度染料的面料,尽管灰卡评级结果较好,但从外观上看能明显看出测试样与原样之间的色差。在实际生产过程中,面料有较多的是印花满地色或大块面的颜色,面料上有细微的变

色都能很容易用肉眼看出。然而在 GB/T 11039—2014 标准中并未对色差等级是否合格做出明确的界定,只是提供了相应的测试方法和要求。建议评判色差是否合格的标准,需根据各公司的实际情况而定。

表 3 二氧化氮对不同染料浓度面料的影响

染料浓度	全棉缎纹丝光/级	全棉斜纹磨毛(未丝光)/级	全棉斜纹磨毛(丝光)/级
P3R 蓝	0.2%	2	1-2
	0.5%	2	1-2
	1.0%	3	2
	1.5%	3	2-3
	2.0%	3-4	3
C-5X 蓝	0.2%	3	2-3
	0.5%	3-4	3
	1.0%	4	3-4
	1.5%	4	3-4
	2.0%	4-5	4

### 3.4 布面 pH 值对面料耐高湿二氧化氮色牢度的影响

将面料放置在二氧化氮色牢度测试仪器中,设置测试仓的相对湿度为 87.5%RH±2.5%RH,温度为(40±1)℃,NO<sub>2</sub>浓度为 5 ppm,染料浓度为 1%。控制样 3 h 即发生变色,采用变色灰卡评级,结果见表 4。

表 4 布面 pH 值对面料耐高湿二氧化氮色牢度的影响

布面 pH 值	染料 1%	全棉缎纹丝光/级	全棉斜纹磨毛(未丝光)/级	全棉斜纹磨毛(丝光)/级
5.3	P3R 蓝	2-3	1-2	2-3
	C-5X 蓝	4	3-4	3-4
6.5	P3R 蓝	3	2	2-3
	C-5X 蓝	4	3-4	3-4
7.2	P3R 蓝	3	2-3	2-3
	C-5X 蓝	4	3-4	3-4
8.1	P3R 蓝	3-4	3	3
	C-5X 蓝	4	4	4

从表 4 可以看出,随着布面 pH 值的上升,P3R 蓝面料对高湿态环境下二氧化氮的耐受力有一定的提升,其中未丝光的面料提升较为明显,但仍比丝光的面料变色程度大。对于 C-5X 蓝面料而言,其变化不是很明显。尽管 GB18401—2010 中规定 B 类面料的布面 pH 值为 4.0~8.5,很多印染厂为了避免 pH 值碱性超标,在后整理柔软定型过程中,常常加入大量的酸以规避风险。然而,在定型机中加酸,由于车速较快,面料浸轧工作液的时间只有 1~3 s,工作液未能很好地渗透到面料或纤维内部,常常造成面料表面过酸,而纤维内部则是偏碱性的,会造成一个布面整体 pH 值合格的假象,面料的表面 pH 值远远低于面料实际测试的 pH 值,进而会加剧面料变色现象的发

生。因此,建议印染加工时,对印花或染色半制品面料水洗时调酸,这样能保证面料内外部的 pH 值一致,减少柔软定型酸的使用量。

### 3.5 储藏方式对面料耐高湿二氧化氮色牢度的影响

将刮好的色块样(蒸化、水洗完,未做柔软整理,

pH 值为 7~8)沿面料中间对折,一半面料用保鲜膜包裹好,并将该部分夹在书中避光,另一半面料暴露在空气中。在同一时间段,分别将面料放置在容易发生变色的印染厂和缝制厂,测试面料在实际环境中的变色情况。最后用变色灰卡对面料进行评级,结果见表 5。

表 5 储藏方式对面料变色的影响

染料浓度		全棉缎纹丝光 (缝制厂/印染厂)/级	全棉斜纹磨毛(未丝光) (缝制厂/印染厂)/级	全棉斜纹磨毛(丝光) (缝制厂/印染厂)/级	环境温湿度及 NO <sub>2</sub>
P3R 蓝	0.5%	2-3/2-3	2/2	2/2	印染厂:温度 36~43℃,相对湿度 83%~91%,NO <sub>2</sub> 浓度 1.04~2.32 ppm
	1.0%	3/2-3	2/2	2-3/2	
	1.5%	3-4/3-4	3/3	3/3	
	2.0%	3-4/3-4	3/3	3-4/3	
C-5X 蓝	0.5%	3-4/3-4	3/3	3-4/3	缝制厂:30~36℃,相对湿度 78%~87%,NO <sub>2</sub> 浓度 0.72~1.47 ppm
	1.0%	4/4	3-4/3-4	3-4/3-4	
	1.5%	4/4	3-4/3-4	4/4	
	2.0%	4-5/4	4/4	4/4	

从表 5 中可以看出,在印染厂和缝制厂的车间环境中,裸露在空气中的面料,用变色灰卡对面料进行评级,面料发生了明显的变化,同时用肉眼也能发现面料变色较为明显。被保鲜膜包裹好的面料,没有发生任何变化。在实际生产过程中,由于折痕处暴露在空气中,易吸收空气中的水分和二氧化氮,面料作为一个反应的载体,使染料发生褪色现象。因此,在成品套件加工过程中,控制车间的湿度,同时减少面料裸露在空气中的时间,做到及时裁剪、及时缝制,未能缝制的面料及时包裹好,这些措施能降低面料发生变色的风险。

## 4 结语

纺织品在加工或使用过程中,有各种因素会引起面料变色或褪色,可先从面料褪色现象上初步判断面料产生色变的原因,然后结合染料处方进一步鉴别是否是由二氧化氮引起的色变。针对高湿态环境中二氧化氮引起的色变,可采用如下预防措施:

(1) 尽量避免使用蒽醌结构的染料,如 P3R 蓝在染色或部分印花面料应用上,可以使用 C-5X 蓝来替代 KN-R 蓝或 P3R 蓝;如果必须要采用 P3R 蓝才能满足鲜艳度或色光要求,后期需做好面料保护措施。

(2) 建立企业标准,面料检验增加二氧化氮色牢度测试项目。

(3) 对手感要求不高的面料,可以对面料进行适当的丝光,有助于染料扩散进入纤维内部。

(4) 严格控制面料的 pH 值,避免面料表面过酸。

(5) 减少面料裸露在空气中的时间和概率,控制生产车间的温湿度,缩短成品加工周期,可以降低面料发生折痕变色的风险。

### 参考文献:

- [1] 李 璐. 纺织品黄变的原因及防止黄变措施的研究[J]. 轻工科技, 2012, (10): 83-84, 105.
- [2] 王宜满. 纺织品黄变机理与质量控制[J]. 中国纤检, 2016, (3): 58-60.
- [3] 杨 闯. 纺织品黄变产生的原因及其判断、防黄变方法措施的探讨[J]. 中国纤检, 2014, (1): 84-85.
- [4] 陈 诚. 江苏沿江城市大气污染变化规律、评价及影响因素分析[D]. 南京: 南京农业大学, 2014.
- [5] 朱世林. 纤维素纤维制品的染整[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2002.
- [6] 王玉平, 李 晶, 王 娟, 等. 环境空气氮氧化物的测定 Saltzman 法[J]. 中国环境监测, 1995, 11(6): 2-4.
- [7] 佚名. 纺织材料泛黄及其补救措施[J]. 辽宁丝绸, 2009, (2): 46-48.
- [8] 江苏金太阳纺织科技股份有限公司. 一种氮氧化物色牢度测试仪: 107389538A[P]. 2017-06-15.

(下转第 38 页)

## 2.4 织物平整

由于碳纤维材料特殊性能,穿综方法常采用顺穿,每箱穿入经纱根数为上层或下层经纱排列比之和或其倍数。织造品种2过程中,由于纬缩的钢筘作用,织物边缘经密偏大,边经断丝起毛,造成管状织物整圆表面的密度不均匀。在织制中厚型管状织物时,可采用织物两侧折幅处各增加一根加强经纱,用来控制纬纱收缩,以防止边经纱密度增大,减少边经纱断丝起毛,加强经纱并不参与交织,而是夹在中间,织物织成后剥离抽出。由于碳纤维特殊的高性能,织造过程经纱张力适当大,这样才能使纬纱弯曲,形成良好丰满的织物。形成的三维织物如图5所示。

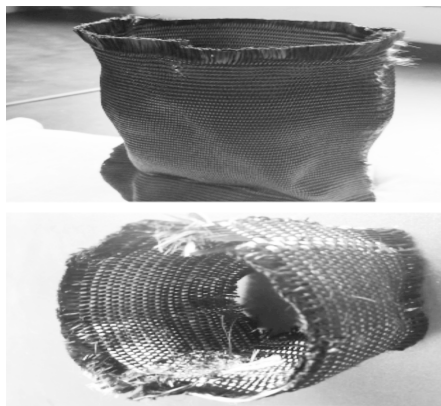


图5 5/2 缎纹管状织物

## 3 结语

三维立体碳纤维织物,具有优异的强度和刚性,良好的耐热性和抗腐蚀性。采用传统半自动SGA598型小样机,通过工艺设计及上机织造,对三维织物开发和设备的应用,更深入研究和生产,具有十分重要的意义。

### Test Weaving of Three Dimensional Carbon Fiber Fabric

WANG Wei-xing<sup>1</sup>, WU Jia-lin<sup>1,\*</sup>, WANG Yu<sup>2</sup>

(1.Guangdong Vocational and Technical College, Foshan 528041, China;

2. Foshan Weiqian Textile Co., Ltd., Foshan 528000, China)

**Abstract:** Carbon fiber was a new type of fiber material. The technology design and weaving of three-dimensional carbon fiber fabric were introduced with traditional semi-automatic SGA598 small sample machine. It could provide necessary theoretical basis and production basis for the production of three-dimensional carbon fiber fabric by large machine, so as to explore the possibility of developing new industrial textiles with carbon fiber.

**Key words:** carbon fiber fabric; three-dimensional fabric; test weaving

(上接第32页)

### Reason and Solution of Color Change of Reactive Dye Fabric Caused by NO<sub>2</sub> in High Humidity Environment

HU Qing-qing, CHEN Hong-xia

(Jiangsu Goldsun Textile Science and Technology Co., Ltd., Nantong 226314, China)

**Abstract:** In order to explore the influence of NO<sub>2</sub> on fabric color in the air in rainy season, the artificial simulation environment and the actual environment were used to test the fabric, to find out the possible causes of fabric crease discoloration or fading, to provide effective preventive measures, and to establish and strengthen the detection of NO<sub>2</sub> color fastness under high humidity. The experimental results showed that nitrogen dioxide under high humidity was easy to cause reactive anthraquinone dyes on the fabric to fade, and the reactive anthraquinone dyes could be replaced by C-5X blue. The risk of crease discoloration could be reduced by reducing the time and probability of fabric exposure in the air and the humidity in the production workshop and shortening the processing period of finished products. Increasing the amount of dye adsorption in the fiber could improve the fabric's tolerance to nitrogen dioxide. Increasing the pH value of fabric was helpful to improve the fabric's tolerance to nitrogen dioxide.

**Key words:** anthraquinone dyes; crease discoloration; nitrogen dioxide; fade; flue gas fastness

#### 参考文献:

- [1] 王芳,林富生,李燕,等. 三维织物织造方法的探讨[J].机电产品开发与创新,2008,21(4):27-29.
- [2] 刘淑萍,刘让同. 三维织物结构设计[J].纺织科技进展,2006,(6):42-48.
- [3] 马芹,秦焕焕. 三维斜交角联锁机织物的设计与试织[J].河南工程学院学报(自然科学版),2018,(4):1-4.