



# 基于模型粘附物的锦纶染色品白斑瑕疵成因分析

李永祥<sup>1</sup>, 兰淑仙<sup>2</sup>, 秘一芳<sup>1</sup>, 梁小琴<sup>1</sup>, 许艳华<sup>2</sup>, 徐进进<sup>2</sup>, 曹志海<sup>1</sup>

(1. 浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018; 2. 传化智联股份有限公司, 杭州 311215)

**摘要:** 针对企业锦纶织物染色品易出现白斑瑕疵的问题, 以常见的锦氨机织物和锦纶机织物为代表, 采用烃类油、市售锦纶纺丝油剂、市售聚丙烯酸酯浆料、二甲基硅油为模型粘附物, 以二甲基硅油-聚丙烯酸酯浆料混合乳液 A 和二甲基硅油-聚丙烯酸酯浆料混合液 B 为粘附物模型, 分别研究不同模型粘附物、粘附状态及残留情况对织物染色效果的影响。利用扫描电镜、测色光谱仪等仪器分别对白斑瑕疵部位的微观形貌和颜色进行表征。结果表明: 织物表面残留的固体粘附物薄膜是导致锦纶白斑瑕疵的主要原因; 织物表面残留固体杂质越多, 结合牢度越大, 形成的固体薄膜对染料分子的扩散阻碍作用越大, 产生的白斑瑕疵情况越严重。

**关键词:** 锦纶染色; 白斑瑕疵; 模拟粘附物; 白斑成因; 浆料

中图分类号: TS193

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2019)09-0566-06

## Study on formation mechanism of white spot defects on dyed nylon fabrics based on adhesive model

LI Yongxiang<sup>1</sup>, LAN Shuxian<sup>2</sup>, MI Yifang<sup>1</sup>, LIANG Xiaoqing<sup>1</sup>, XU Yanhua<sup>2</sup>, XU Jinjin<sup>2</sup>, CAO Zhihai<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology,

Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;

2. Transfar Zhilian Co., Ltd., Hangzhou 311215, China)

**Abstract:** This paper focuses on studying the phenomenon of white spot defects during nylon fabrics dyeing in industry. Nylon-spandex blending woven fabrics and nylon woven fabrics were used as representative fabrics. The hydrocarbon-type oil, nylon spinning oil commercially available, polyacrylate sizing agent commercially available, and dimethicone were used as the model adhesives, and the dimethicone/polyacrylate sizing agent emulsion A and dimethicone/polyacrylate sizing agent mixed suspension B were chosen as adhesive models to study the influence of different model adhesives, binding state and residues on fabric dyeing effect. Scanning electron microscopy, colorimetric spectrometer, and other instruments were used to characterize the microstructure and color of the white spot defects. The results show that, the solid adhesive film on the fabric surface is the main reason for the occurrence of nylon white spot defects. The more residual impurities on the surface of the fabric, the larger binding firmness. Besides, the greater inhibition of the diffusion of dye molecules through the formed solid film, the more severe the white defects.

**Key words:** nylon fabrics dyeing; white spot defects; simulated adhesive; formation mechanism of white spot defects; sizing agent

收稿日期: 2019-04-23 网络出版日期: 2019-06-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(51573168)

作者简介: 李永祥(1994-), 男, 安徽安庆人, 硕士研究生, 主要从事轻化工化学品及应用方面的研究。

通信作者: 曹志海, E-mail: zhcao@zstu.edu.cn

## 0 引言

锦纶是一种性能优异、用途广泛的合成纤维,具有耐磨性好、弹性回复率高、质地轻等特点,被广泛应用于纺织服装领域<sup>[1-4]</sup>。工业上,采用弱酸性染料对锦纶进行染色,在弱酸性的染浴中,一方面,染料阴离子与质子化的端氨基产生较强的静电作用;另一方面,锦纶的酰胺基团与酸性染料会形成较强的范德华力和氢键作用,因此锦纶染色具有上染速率快、上染率高等特点<sup>[5-7]</sup>。但须指出的是,由于锦纶结晶度高,可供上染的无定型区占比少,因此在染色过程中易出现环染、色差、经纬向条花、色牢度差和白斑等染色缺陷。其中,白斑瑕疵会直接导致成品次品率升高,给企业带来巨大经济损失<sup>[8]</sup>。在锦纶染色过程中,如何避免白斑瑕疵的形成已成为该领域的研究重点之一。何杰芳等<sup>[9]</sup>研究发现,锦纶及氨纶织物上纺丝油剂的残留会严重影响织物的染色效果。沈昌宇<sup>[10]</sup>研究发现,在精练除油的过程中,织物上粘附的油剂以及脏污如未能较好的乳化分散,将会在织物表面产生油斑,认为可能是由于脏污的附着导致染色织物出现白斑或白渍等问题。尽管白斑问题普遍存在于锦纶及其混纺织物的染整加工中,但目前尚未对白斑成因进行有效的探究,因此阐明锦纶染色过程中白斑形成的原因,并提出有针对性的解决方案,具有重要的意义。

本文以烃类油、油剂、二甲基硅油、聚丙烯酸酯浆料以及不同分散状态的浆料-二甲基硅油混合液等为模型粘附物,探究粘附物类型、粘附物状态以及它们与纤维之间的相互作用情况等因素对锦纶染色效果的影响,并希望揭示白斑的成因。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

聚丙烯酸酯浆料(PAcr,传化智联股份有限公司)、烃类油(运动粘度  $15 \text{ m}^2/\text{s}$ ,传化智联股份有限公司)、锦纶纺丝油剂(传化智联股份有限公司)、二甲基硅油(运动粘度  $500 \text{ m}^2/\text{s}$ ,传化智联股份有限公司)、十二烷基硫酸钠(SDS,AR,阿拉丁试剂有限公司)、乙酸(36 wt%,杭州高晶精细化工有限公司)、匀染剂(217BA,传化智联股份有限公司)、酸性染料(酸性蓝 350、酸性橙 67 和酸性红 MF-2BL,传化智联股份有限公司)。锦氨机织物( $199.19 \text{ g}/\text{m}^2$ ,吴江市恒升喷织有限公司)、锦纶机织物( $116.18 \text{ g}/\text{m}^2$ ,盛虹化纤),织物均经过前处理退浆

处理,实验中直接使用。

### 1.2 主要仪器与设备

定型烘干机(M-6,绍兴鸿靖纺织机械设备有限公司),红外线快速染色机(1P-12SM,厦门瑞比精密机械有限公司),旋涡混合器(XH-C,金坛市白塔新宝仪器厂),台式扫描电镜(SEM,Phenom Pro,荷兰飞纳公司),测色光谱仪(SF600X,美国Datacolor公司)。

### 1.3 硅油-浆料混合乳液的制备

称取一定量聚丙烯酸酯浆料分散于去离子水中(聚丙烯酸酯浆料和水的质量比为 1:10),并置于  $98\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$  的恒温水浴连续搅拌直至无固体浆料颗粒残留,再称取 0.02 g SDS 溶解于浆料溶液中。将 10.00 g 二甲基硅油缓慢加入浆料溶液,在震荡混合器中以 2800 r/min 的转速均匀混合 30 min,形成半透明、稳定的硅油-浆料混合乳液 A。

称取一定量的聚丙烯酸酯浆料,按 1:50 的质量比直接加入到二甲基硅油中,在震荡混合器中以 2800 r/min 的转速下混合 30 min,得到分散性较差的硅油-浆料混合分散液 B。

### 1.4 模拟物粘附实验

取相同尺寸、表面整洁无损坏织物若干块。将织物平整地固定在连续式热定型机针板上,用 5 mL 胶头滴管在织物表面缓慢滴加 3 滴混合乳液 A 或混合分散液 B。定型烘干机运行温度和时间分别设定为  $190\text{ }^\circ\text{C}$  和 2 min,待运行温度稳定后,启动定型烘干机,开始热定型,2 min 后取出布样,冷却。以相同处理方法完成烃类油、纺丝油剂、二甲基硅油以及聚丙烯酸酯浆料等的模拟粘附实验。

### 1.5 染色工艺条件

酸性蓝 350、酸性橙 67 和酸性红 MF-2BL 三种染料用量均为 0.5 wt%,加入适量匀染剂 217BA 以及浓度为 10 wt% 的乙酸水溶液。 $40\text{ }^\circ\text{C}$  入染,以  $1.5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  升温至  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ,保温 40 min,最后降至室温,取出织物,经水洗后晾干。

### 1.6 K/S 值测试

用测色光谱仪分别测定染色布样正常部位与瑕疵部位的 K/S 值。采用 D65 光源,并在  $10^\circ$  的视角条件下获取相应的 K/S 值,每个部位测试 3 次,取平均值。

### 1.7 织物表面形貌观察

用台式扫描电镜观察织物表面形貌。将染色布样裁成特定尺寸的含有瑕疵部位的样品。将其粘贴于导电胶带上,并在 10 mV 电压条件下喷金 60 s,

分别在 500 和 2000 的放大倍率下观察织物表面的瑕疵情况。

## 2 结果与讨论

### 2.1 粘附物类型对织物染色效果的影响

分别以烃类油、市售锦纶纺丝油剂、二甲基硅油和市售聚丙烯酸酯浆料为锦纶机织物的模型粘附物,探究了上述模型粘附物对锦纶机织物染色效果的影响。把烃类油、市售锦纶纺丝油剂和二甲基硅油三类模型粘附物分别滴到锦纶机织物上,经热定型、染色加工后,织物上出现了深色的油斑,如图 1

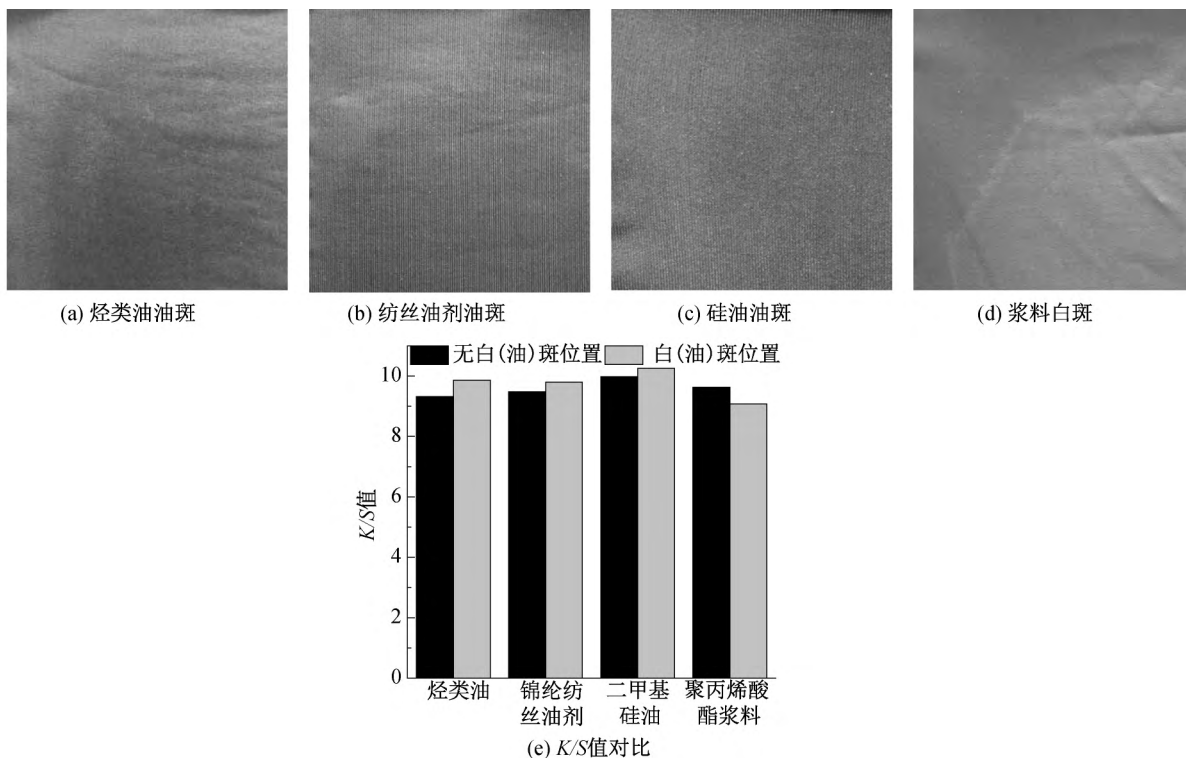


图 1 粘附不同模型粘附物的锦纶机织物染色后的实样照片及相应位置的  $K/S$  值

### 2.2 热定型温度对染色效果的影响

采用市售聚丙烯酸酯浆料对锦氨机织物和锦纶机织物进行上浆,考察 50、100 °C 与 190 °C 条件下热定型、染色后的织物白斑情况。如图 2 所示,观察发现随着热定型温度的升高,白斑更加明显。通过测色光谱仪进一步测定了上述织物白斑位置与正常位置的  $K/S$  值,发现 190 °C 热定型温度下处理后的锦氨机织物与锦纶机织物的白斑处  $K/S$  值与正常位置  $K/S$  值差值分别为 2.446 和 2.800,而在 50 °C 和 100 °C 条件下热定型织物的  $K/S$  值差异明显变小。采用 SEM 观察了织物白斑处的形貌,结果见图 3。190 °C 热定型的两种织物表面均有大量的粘附物凸起,为粘附的聚丙烯酸酯浆料,而在 50 °C 和 100 °C 热定型的织物上,粘附情况大幅减少。这是

(a)~(c)所示。当聚丙烯酸酯浆料溶液滴到锦纶机织物上经相同处理后,织物表面出现了明显的白斑,如图 1(d)所示。为定量地评估模型粘附物附着部位与正常部位染色效果的差异,分别测定了相应部位的  $K/S$  值,结果见图 1(e)。由图 1(e)可知,烃类油、锦纶纺丝油剂和二甲基硅油形成的油斑处  $K/S$  值均大于正常部位,而聚丙烯酸酯浆料溶液导致的白斑处  $K/S$  值要低于正常部位,与视觉观察结果一致。由上述实验可知,烃类油、纺丝油剂和二甲基硅油的粘附不是形成白斑瑕疵的原因,但以浆料为代表的固体残留物可能是导致产生白斑瑕疵的重要原因。

因为锦纶纤维含大量的酰胺基团以及链端的氨基和羧基,且在高温条件下,部分酰胺基团会水解形成更多的氨基与羧基<sup>[11]</sup>,因此在较高的热定型温度下,聚丙烯酸酯浆料上的极性基团能与锦纶纤维间产生更强的作用,从而使两者有更强的结合牢度,织物表面残留的浆料增多,使得白斑瑕疵现象加剧。

### 2.3 模拟实际生产过程中粘附物状态对织物白斑形成的影响

在织物进行热定型处理之前会进行水洗,而水洗槽可能含有大量的具有一定溶解性及不溶固体物质,这些杂质可能和水洗槽中残留的已乳化的纺丝油剂混合<sup>[9,12]</sup>。故以二甲基硅油-浆料混合乳液 A 及硅油-聚丙烯酸酯浆料混合液 B 分别模拟水洗槽中残余纺丝油剂、硅油、乳化剂和浆料等构成的均匀

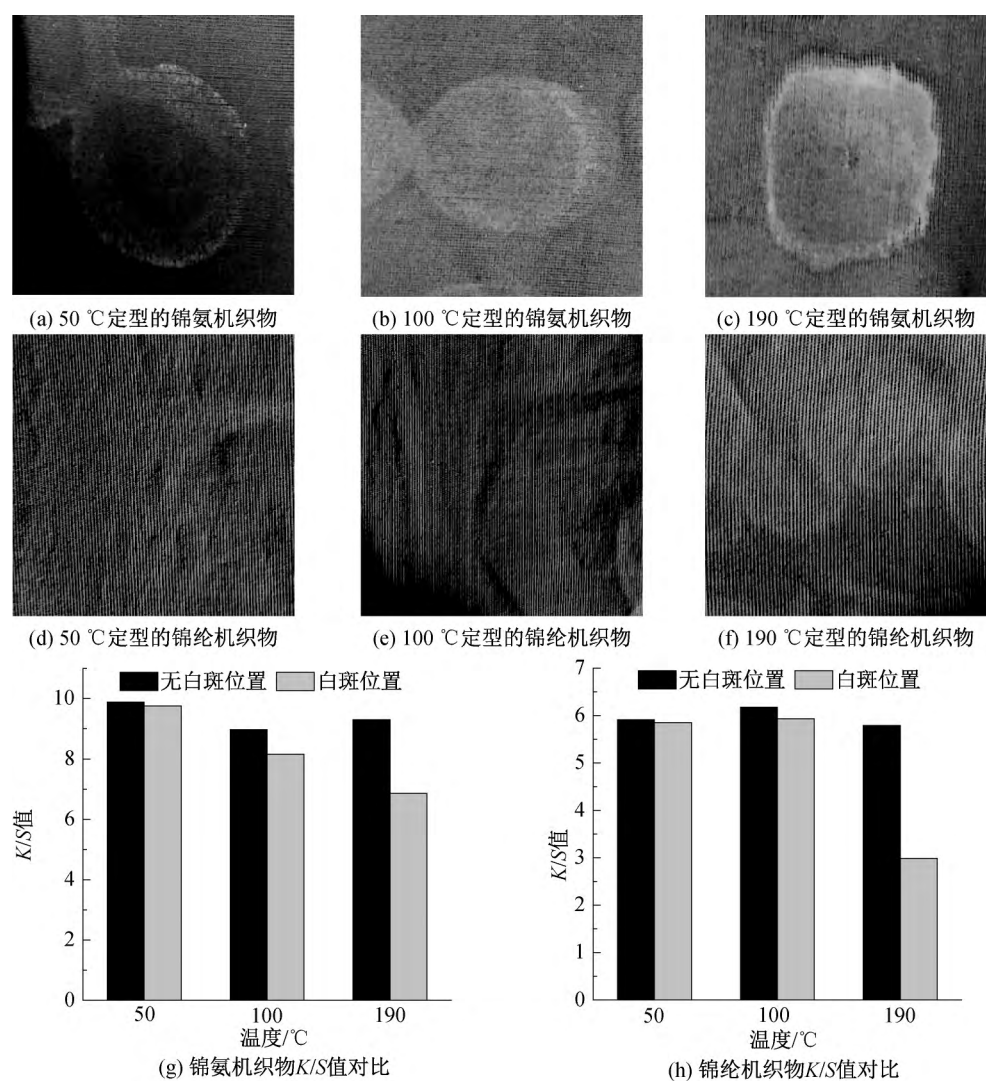
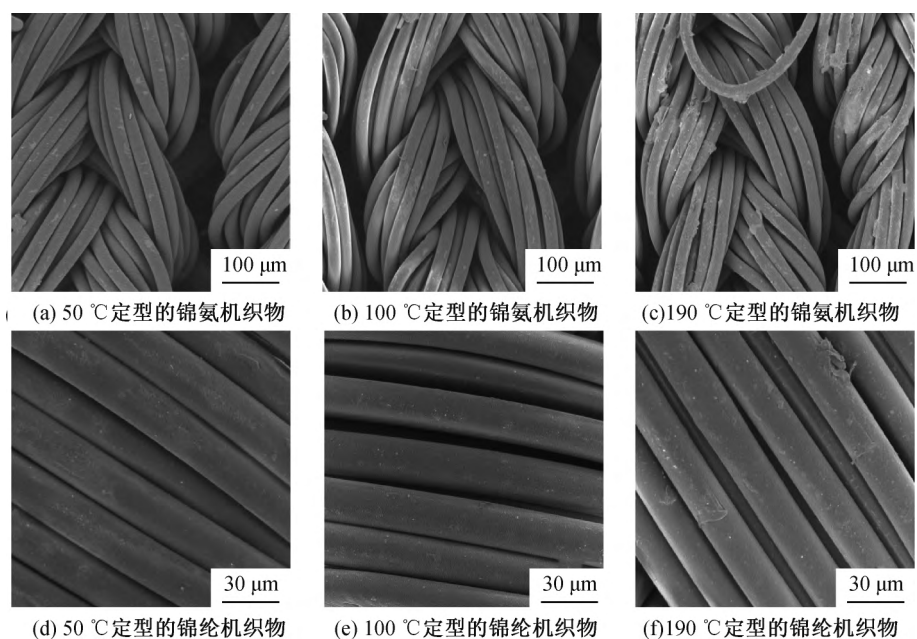
图 2 不同热定型温度处理后锦氨和锦纶染色织物的实样照片及相应位置的  $K/S$  值

图 3 不同热定型温度处理后锦氨和锦纶染色织物白斑位置的 SEM 图

乳化的乳液以及固体物质非均匀分散的混合分散液,以探究水洗过程中粘附物状态对织物白斑产生的影响。

### 2.3.1 二甲基硅油-浆料混合乳液 A 的影响

按照 1.4 中所述工艺方法,将二甲基硅油-聚丙烯酸酯浆料混合乳液 A 分别滴至锦氨机织物和锦纶机织物布面上,经热定型处理的布样染色后均出现了白斑瑕疵。采用 SEM 观察了织物的微观形貌,结果见图 4。由图 4(a)可知,未处理织物的纤维间相互分离,无黏连现象。二甲基硅油能以薄层形式附着在纤维上,纤维间出现了一定程度的粘连但表面仍较光滑(图 4(b)),因此仅产生明显的油斑

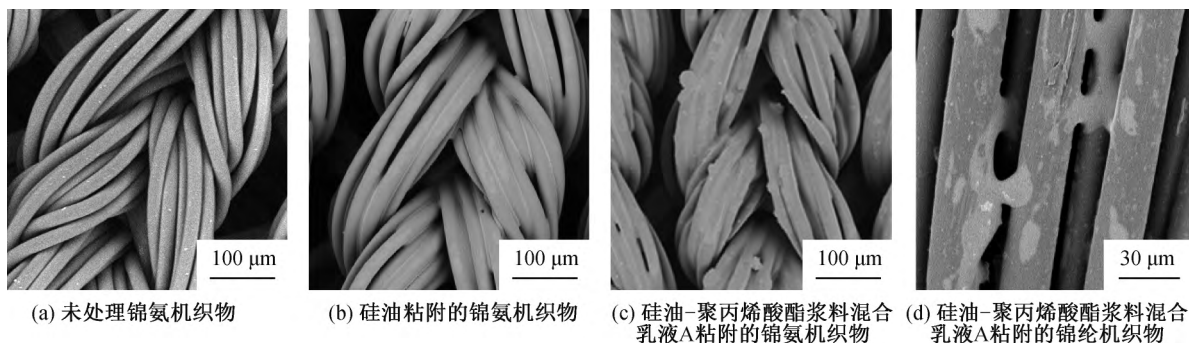


图 4 不同模型粘附物粘附的锦纶染色织物的 SEM 图

### 2.3.2 二甲基硅油-浆料混合液 B 的影响

按 1.4 所述工艺方法配制二甲基硅油-聚丙烯酸酯浆料混合分散液 B,经热定型、染色后未产生白斑瑕疵。SEM 观察发现,锦氨机织物以及锦纶机织物纤维表面均存在二甲基硅油薄膜及纤维间黏连现

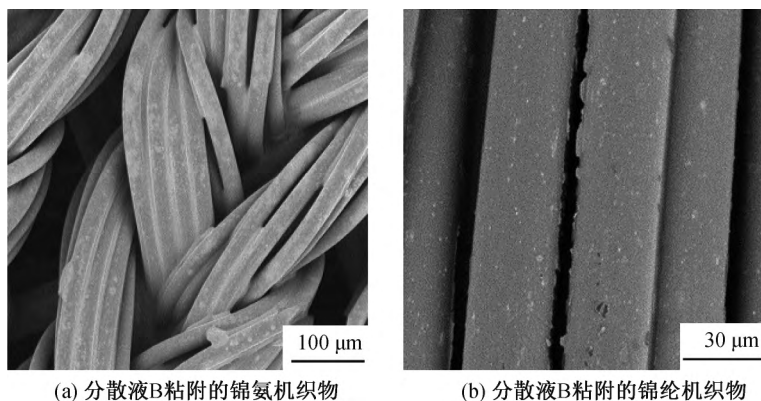


图 5 二甲基硅油-聚丙烯酸酯浆料混合分散液 B 处理的锦氨和锦纶织物的 SEM 图

综上所述,织物前处理过程中粘附物状态对白斑产生有明显的影 响,乳化均匀的二甲基硅油-聚丙烯酸酯浆料混合乳液 A 处理后的织物在染色后出现白斑,而分散性较差的二甲基硅油-聚丙烯酸酯浆料混合分散液 B 处理后的织物在染色后未出现白斑。二甲基硅油-浆料混合乳液 A 导致白斑可能是由于在织物热定型过程中,随着水分的挥发,聚丙烯酸酯浆料逐渐粘附在织物纤维表面或者纤维缝隙之

(图 1(c))。与此不同的是,锦氨机织物和锦纶机织物白斑处的 SEM 图显示,白斑位置除有二甲基硅油薄层外,同时还存在大量凸起,推测该凸起可能是在热定型过程中,二甲基硅油-聚丙烯酸酯浆料混合乳液 A 在织物表面形成的浆料薄膜。由此可知,浆料在纤维表面粘附形成薄膜是导致白斑产生的直接原因,与纯浆料 SEM 图(图 3(c)和图 3(f))对比可知,硅油的存在使得浆料的粘附情况更加严重。这是因为硅油具有一定的黏度,能提高固体杂质在纤维表面的粘附能力,从而造成更加严重的固体杂质粘附,导致织物上出现更严重的白斑现象。

象,但未发现有凸起粘附物(图 5)。推测该样品中,由于浆料颗粒分散性差,以较大块的形式附着在织物上,并未形成固体浆料薄膜,这些较大块的附着物与织物的结合牢度差,在染色时从织物上脱落,从而未在织物表面形成明显的白斑瑕疵。

间,形成一层固体的浆料薄膜。而固体形式存在的聚丙烯酸酯浆料,在热定型过程中虽有粘附,但不足以大面积、均匀地粘附在纤维表面形成浆料薄膜。在染色过程中,这些不均匀粘附的浆料块状物易脱落。所以在前处理过程中固体颗粒或者溶解性较差的杂质即使与被乳化的纺丝油剂混合也几乎不会对最终染色产生影响,而具有一定溶解性的杂质与被乳化的纺丝油剂混合后,在热定型过程中能更好的

铺展形成固体膜,因此产生白斑情况的杂质应具有一定溶解性。

## 2.4 锦纶白斑瑕疵形成原因的分析

在上述研究中发现粘附物为油剂时,织物表面仅产生油斑而不会导致白斑;以市售聚丙烯酸酯浆料为粘附物时,织物表面产生白斑瑕疵。根据染色理论对上染过程进行分析:染料上染过程可分为4个阶段,分别为染料分子随染液流动靠近纤维界面;染料分子通过扩散边界层向纤维表面扩散;纤维表面吸附染料分子以及染料向纤维内部扩散并固着<sup>[13]</sup>。浆料产生的固体状态薄膜,阻碍了部分染料分子向纤维表面的扩散,导致该位置染料上染率偏低;而以油剂为粘附物时,染料分子可透过油剂液体膜,并未阻碍染料分子向纤维表面的扩散,从而对染料的上染过程无影响。

基于此,本文提出液体膜、固体膜以及固液混合膜等不同模型粘附物对锦纶及其混纺织物染色效果的影响机制,见图6。对于形成液体膜的粘附物质,如文中提及的油剂,由于染料分子具有透过液体膜的能力,扩散到纤维表面,因而仅在织物表面形成深色斑点或者对染色无影响;对于形成固体膜的粘附物质,如文中提及的浆料,染料分子难以透过固体膜屏障,从而导致白斑产生,同时白斑的严重程度取决于固体薄膜与织物之间的结合强度;对于形成固液混合膜的粘附物质,油和固体杂质在乳化剂的乳化作用下形成油滴,粘附于织物表面,在热定型过程中形成固体膜,阻碍了粘附位置的染料上染,最终形成白斑。

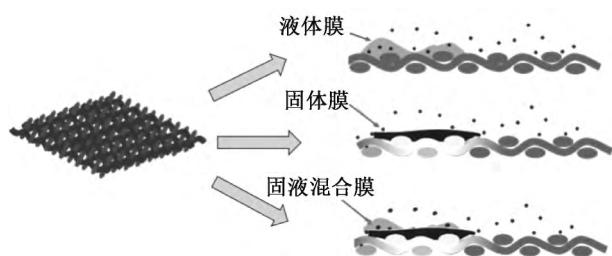


图6 锦纶及其混纺织物染色白斑形成机理图

## 3 结论

本文通过研究粘附物的类型、粘附物存在状态对锦纶及其混纺机织物染色效果的影响,探究了白斑产生的原因。主要结论如下:

a)以二甲基硅油以及纺丝油剂为代表的油状物质不会产生白斑瑕疵;纤维表面残留的浆料会导致锦纶织物出现白斑瑕疵;随热定型温度升高,织物纤维上残留浆料越多,白斑瑕疵越严重。

b)模拟水洗槽粘附物的实验发现由二甲基硅油、乳化剂、水和浆料构成的均匀的乳液粘附在织物上易出现白斑。

c)由于染料分子具有透过液体膜扩散到纤维表面的能力,因此烃类油、二甲基硅油和油剂等液态粘附物对染色效果无影响或者仅在织物表面形成深色斑点;染料分子难以透过固体膜屏障,因此织物表面形成牢固的固体膜后,会导致织物出现严重的白斑瑕疵。

## 参考文献:

- [1] 封其都, 邓军. 功能性聚酰胺纤维的研发与应用[J]. 合成纤维, 2014, 43(4): 12-17.
- [2] 秦贞俊. 芳族聚酰胺纤维汽车安全空气袋[J]. 纺织科技进展, 2012(2): 15-16.
- [3] 李文武. 基于热裂解色谱的 PA6 和 PA66 纤维鉴别及定量分析研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2017: 1-3.
- [4] 孙军. 新型无卤阻燃聚酰胺纤维、织物的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2015: 8-9.
- [5] 王生, 杭俊杰, 徐京杭. 锦纶织物的 MC 型酸性染料染色[J]. 印染, 2017, 43(17): 34-40.
- [6] Baig G A. Dyeing nylon with indigo in various pH regions [J]. Autex Research Journal, 2010, 10: 21-25.
- [7] 梁小琴, 吴志宇, 林俊雄. 酸性染料易染氨纶/锦纶的同色染色工艺研究[J]. 现代纺织技术, 2016, 24(5): 34-38.
- [8] 韩胜时. 锦纶的染整工艺[J]. 印染, 2004, 22(6): 11-13.
- [9] 何杰芳, 陈焜, 周向东. 锦纶织物无磷精练除油剂的制备及应用[J]. 印染助剂, 2018, 35(9): 33-36.
- [10] 沈昌宇. 浅谈锦纶织物染整工艺[C]. 浙江省印染行业协会 2013 东升数码杯节能减排与印染新技术交流资料集. 浙江, 2013: 18-26.
- [11] Ogunsona E O, Misra M, Mohanty A K. Accelerated hydrothermal aging of biocarbon reinforced nylon biocomposites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2017, 139: 76-88.
- [12] 王仲旭, 王宏磊, 郑艳芬. 纺丝油剂废水预处理工程实例[J]. 水处理技术, 2018, 44(2): 133-135.
- [13] 赵涛. 染整工艺原理: 下册[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2009: 16-17.

(责任编辑: 刘国金)