

牛仔服装 pH 值超标问题探讨

田 磊^{1,3}, 何正磊², 刘 柳², 易长海^{1,2,*}

(1.广东省均安牛仔服装研究院,广东 顺德 528329;

2.武汉纺织大学,湖北 武汉 430073;

3.广东华纺纺织品检测技术服务中心,广东 顺德 528329)

摘要:探讨了柠檬酸、醋酸、磷酸二氢铵、氯化铵和碳酸钠、烧碱、氨水作为酸碱中和剂对牛仔服装进行处理时的浓度、温度、时间工艺,并结合中和前后牛仔服装的物理性能和工业应用的成本等实际问题进行分析探讨。结果表明:纯棉、涤/棉牛仔较适宜的酸性中和剂是柠檬酸与氯化铵,处理条件分别为浓度 0.6 g/L、时间 4 min、温度 25 ℃和浓度 1 g/L、时间 4 min、温度 25 ℃;较适宜的碱性中和剂是碳酸钠,处理条件为浓度 0.6 g/L、时间 6 min、温度 35 ℃。

关键词:牛仔服装;pH 值超标;中和试剂

中图分类号:TS190.92

文献标识码:A

文章编号:1673-0356(2015)03-0032-05

人类的皮肤正常呈弱酸性,pH 值介于 5.5~6.5,有利于防止细菌的入侵^[1]。纺织品在偏碱性(pH 值过高)条件下会对皮肤产生刺激和腐蚀作用,引发皮肤炎症,且细菌、病菌繁殖生长较快,对人体有害;而酸性过度(pH 值过低)在储存中易造成损坏。为提高服装安全性,美国、日本、欧盟等国家地区对纺织品中安全项目均作出了严格规定,而 pH 值也被列为纺织品必检安全项目之一,同时 pH 值也成为纺织品领域主要的技术壁垒之一。为规范纺织品生产、提高纺织品质量、减少我国纺织品在国际贸易中遭遇的技术壁垒,2011年 8 月 1 日实施的 GB 18401-2010《国家纺织产品基本安全技术规范》对纺织品 pH 值作出了相应要求,明确规定 A 类产品 pH 值需控制在 4.0~7.5 之间,B 类产品 pH 值至少应控制在 4.0~8.5 之间,C 类产品可放宽至 4.0~9.0,超出范围均判定不合格^[2]。牛仔服装行业标准 FZ/T 81006-2007 的规定相比之下更加严格,具体如表 1 所示。

表 1 FZ/T 81006 中牛仔服装 pH 限定范围

项 目	pH 值
婴幼儿产品	4.0~7.5
直接接触皮肤产品	4.0~7.5
非直接接触皮肤产品	4.0~9.0

牛仔服装的 pH 超标主要原因在于各个生产工艺环节对 pH 值控制不严格,目前有效的解决办法是对

服装成品进行中和,本文对牛仔服装 pH 超标的原因、中和试剂和处理条件进行了系统的探讨。

1 实验部分

1.1 材料和仪器

牛仔面料:纯棉和涤棉(顺德区盛纺龙纺织有限公司)。

试剂:柠檬酸,磷酸二氢铵,醋酸,氯化铵,无水碳酸钠,氢氧化钠,氨水等(分析纯,广州化学试剂厂)。

仪器:PHB-4 pH 计(杭州齐威仪器有限公司),CMT6503 电子织物强力仪(深圳市新三思材料检测有限公司),M008E 型落锤式织物撕裂仪(美国锡莱亚太拉斯国际集团),YB571-II 色牢度摩擦仪(温州大荣纺织仪器有限公司)。

1.2 实验步骤

(1)pH 值超标样品的制备,并测试其各项物理性能。

(2)对酸超标样品用碳酸钠、烧碱、氨水溶液和对碱超标样品用柠檬酸、氯化铵、磷酸二氢铵和醋酸溶液分别进行中和处理,探讨处理时间、温度、浓度工艺对中和效果的影响。

(3)测试最佳工艺中和后面料的物理性能。

1.3 性能测试

(1)pH 值测试参照 GB/T 7573-2009《纺织品水萃取液 pH 值的测定》进行。

(2)织物强力按照 GB/T 3923.2-2013《纺织品织物拉伸性能 第二部分:断裂强力的测定 抓样法》进行测试。

收稿日期:2015-01-26

作者简介:田 磊(1983-),男,工程师,主要从事于牛仔产业技术开发和纺织品检测工作,E-mail:181820213@qq.com。

* 通信作者:易长海(1968-),男,教授,研究方向为纤维材料改性与服装面料功能化,以及牛仔服装清洁化与智能化生产及装备,E-mail:751067874@qq.com。

(3) 撕破性能测试参照 GB/T 3917.1-2009《纺织品 织物撕破性能 第1部分:冲击摆锤法撕破强力的测定》等进行。

2 结果与分析

2.1 牛仔服装 pH 值超标的原因

牛仔服装工艺复杂,生产过程中化学处理工序较多,如纤维生产、浆染、印花、洗水等,这些工艺过程均可能导致牛仔服装 pH 值超标。

2.1.1 纤维生产

牛仔布起源至今已经流行了 150 多年,其纤维原料早已突破纯棉的传统,多种多样的再生纤维与合成纤维被应用到牛仔面料中,这些纤维在生产中有时需要调节纺丝液或处理液的 pH 值。如制备聚丙烯腈的主要溶剂二甲基亚砷的水溶液呈碱性,对皮肤有强烈的渗透性^[3];制备再生蛋白质纤维时要用碱溶酸沉工艺提取蛋白质原液^[4];黏胶纤维湿法纺丝中制胶工序需要将浆粕与碱液作用生成碱纤维素,纺丝工序需要进行酸浴,后处理时还需要利用氢氧化钠脱硫^[5]等,这些纤维在后处理中若水洗不充分则有可能对牛仔服装的 pH 值带来影响。

2.1.2 染色

染色根据工艺不同主要分为^[6]:(1)直接染料染色,可溶于水,在中性盐或弱碱性盐中直接染着纤维素纤维。(2)活性染料染色,在碱性条件下,能与纤维素纤维等发生化学反应,染色坚牢。(3)还原染料染色,分子中含有羰基,需在碱性条件下经还原剂还原成羟基钠盐,才能溶解于水后染在纤维上,经过氧化,再回复成不溶性染料,如靛蓝染色。上述的染色工艺在牛仔服装中均可能出现,都可能留下牛仔服装 pH 值超标的隐患。

2.1.3 牛仔面料后处理

牛仔面料的退浆、煮练、漂白、丝光等后处理工艺一般都在碱性条件下进行。经过退浆以后已经去除了牛仔面料的大部分浆料和部分天然杂质,但其中大部分天然杂质如蜡状物质、果胶物质、含氮物质等仍残留在织物上,会影响以后的染色、印花加工,为了使织物具有一定的吸水性,便于印染过程中染料的吸附、扩散,需要将织物在高温的碱液中煮练以去除这些杂质^[7]。目前煮练和丝光的主要用剂是烧碱。

2.1.4 牛仔服装洗水

洗水是牛仔服装独特的工艺环节,是区别于其他

服装纺织品的主要工艺环节,主要有普洗、酵素洗、石磨洗、漂洗、雪花洗、手擦、马骝、猫须、碧纹洗和化学洗等。这些洗水工艺大多都对 pH 值有所要求,甚至有的直接使用强碱助剂洗水来达到褪色的目的(如化学洗);这些工艺环节之后一般都有清洗流程,但在成衣洗水过程中,服装是浸泡在酸性或碱性溶液之中的,一些纤维会大量吸酸或吸碱,而成衣的清洗较为困难,所以如果清洗不充分,会使服装的 pH 值超标^[8]。

从以上可看出对牛仔服装 pH 值产生影响的大多数原因都是生产工艺本身,此外还有一些影响较小但却不能忽略的原因,如生产用水的使用、生产工艺管理、半成品与成品的储存环境与储存方式等也需要在实际应用中进行考虑。

2.2 牛仔服装成品 pH 值超标改善方案

牛仔服装样品的 pH 值超标情况如表 2。

表 2 超标牛仔服装样品的 pH 值

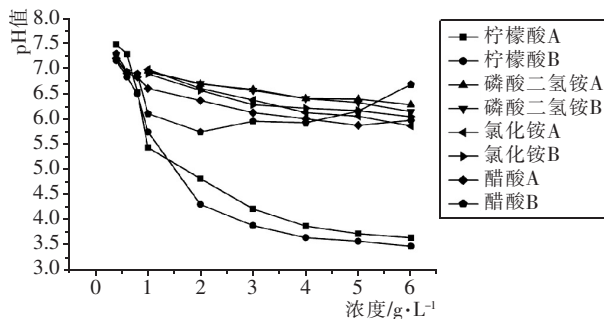
	A+	A-	B+	B-
pH 值	9.88	3.25	10.05	3.47

注:A 为纯棉牛仔面料,B 为涤棉牛仔面料,+表示碱超标,-表示酸超标。

2.2.1 pH 值碱超标改善工艺

选取柠檬酸、磷酸二氢铵、氯化铵和醋酸作为酸性中和剂,在不同的浓度、温度与时间条件下处理碱超标牛仔服装样品,探讨最佳工艺条件。

(1) 浓度



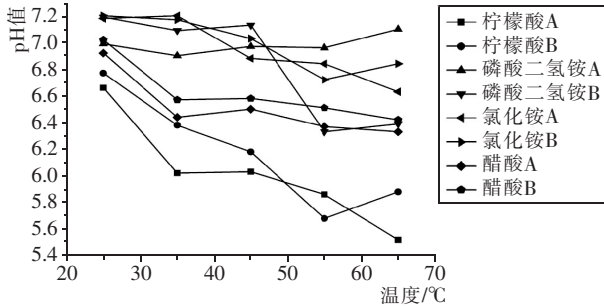
注:时间 4 min,温度 30 °C。

图 1 酸性中和剂中和浓度的影响

测试在 1~6 g/L 的 6 个不同浓度条件下(柠檬酸与醋酸另测 0.4、0.6 和 0.8 g/L)的中和效果,对比处理后 pH 值最接近 7.0 时的中和浓度,测试结果图 1 所示。由图 1 可知,柠檬酸中和浓度高于 3 g/L 时布样 pH 值会低于 4,氯化铵、醋酸与磷酸二氢铵对布样处理后的 pH 值在这一浓度区间内介于 5.5~7.5 之间;纯棉布样与涤棉混纺布样在试验中没有表现出明

显差异。结果表明,经处理后 pH 值最接近 7.0 的各试剂浓度分别为柠檬酸 0.6 g/L、磷酸二氢铵 1 g/L、氯化铵 1 g/L、醋酸 0.6 g/L。

(2) 温度

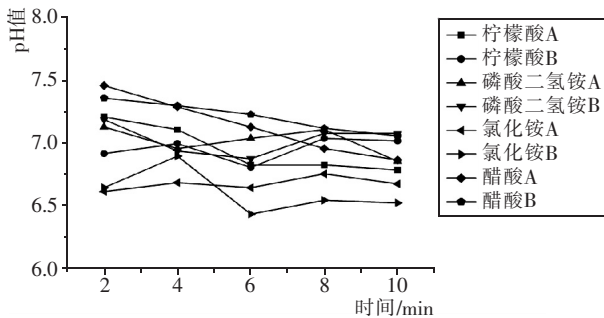


注:时间 4 min,中和浓度按最接近 7.0 时各试剂浓度。

图 2 酸性中和剂中和温度的影响

测试在 25~65 °C 间的 5 种温度条件下的中和效果,对比处理后 pH 最接近 7.0 时的中和温度,如图 2 所示。由图 2 可知,各个中和剂处理后的布样 pH 值大多随着中和温度的升高而降低,可能温度的升高使原本残留在布面上氢氧根离子更易于分离到溶液中与氢离子中和,使多余的氢离子得以更好的渗透到织物中。纯棉布样与涤棉混纺布样在试验中没有表现出明显差异。结果表明,柠檬酸、醋酸在 25 °C 中和时布样 pH 值最接近 7.0,而磷酸二氢铵、氯化铵在 25~45 °C 最接近 7.0,提升温度对后两者中和效果的影响不明显,因此选用 25 °C。

(3) 时间



注:温度 30 °C,中和浓度按最接近 7.0 时各试剂浓度。

图 3 酸性中和剂中和时间的影响

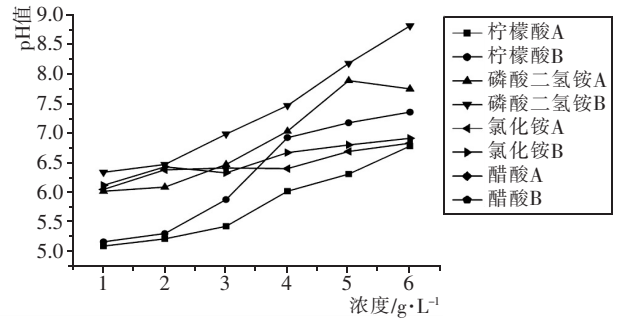
测试在 2~10 min 间的 5 种时间条件下中和效果,对比处理后 pH 最接近 7.0 时的中和时间,如图 3 所示。由图 3 可知,柠檬酸、氯化铵与磷酸二氢铵的布样 pH 值没有随时间变化表现出明显波动规律,仅醋酸处理的布样 pH 值随着处理时间的延长略有降低,可能是醋酸中和时产生的乙酸钠盐阻碍其进一步渗透

织物从而导致中和效率较低。纯棉布样与涤棉混纺布样在试验中没有表现出明显差异。结果表明,处理后布样 pH 值最接近 7.0 的各中和剂中和时间分别为柠檬酸 4 min,磷酸二氢铵 4 min,氯化铵 4 min,醋酸 8 min。

2.2.2 pH 值酸超标改善工艺

选取碳酸钠、烧碱和氨水作为碱性中和剂,以同样的方式处理酸超标牛仔服装样品,探讨中和浓度、温度与时间的最佳工艺条件。

(1) 浓度

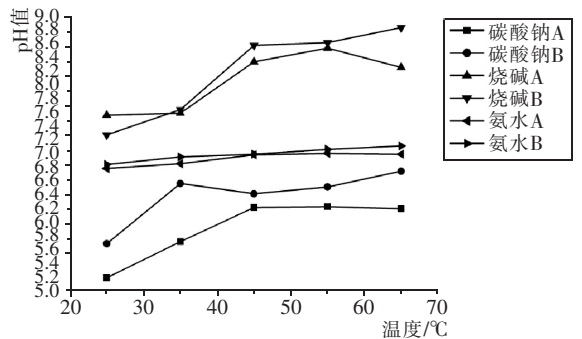


注:碳酸钠和烧碱的浓度单位为 100 mg/L,时间 4 min,温度 30 °C。

图 4 碱性中和剂中和浓度的影响

如图 4 所示,碳酸钠与烧碱的浓度单位是氨水的 1/10,但经前二者处理后的布面 pH 值随浓度上升的速度远大于氨水;烧碱浓度大于 400 mg/L 后,布样 pH 值大于 7.5 碱超标,整体表现与三种中和剂的碱性强弱成一定比例。纯棉布样与涤棉混纺布样在试验中没有表现出明显差异。结果表明,布样 pH 值最接近 7.0 的中和剂浓度分别为碳酸钠 600 mg/L,烧碱 400 mg/L,氨水 6 g/L。

(2) 温度



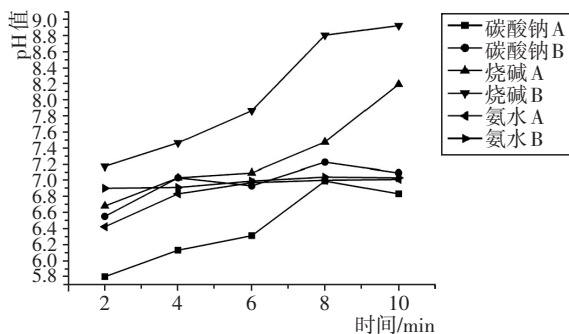
注:时间 4 min,浓度按最佳浓度。

图 5 碱性中和剂中和温度的影响

如图 5 所示,烧碱处理时温度稍高于室温(25 °C)布样便有了碱超标的危险,很不稳定。而氨水处理后的布样

pH 值基本没有随着温度的上升而变化,在图中近乎一条水平线,可能是温度的升高导致氨水的挥发加剧,致使氨水溶液碱性降低。纯棉布样与涤棉混纺布样在试验中没有表现出明显差异。结果表明,布样 pH 值最接近 7.0 时的中和剂中和温度分别为碳酸钠 35 ℃,烧碱 25 ℃,氨水 25~65 ℃,基于中和效率选用 25 ℃。

(3) 时间



注:温度 30 ℃,浓度按最佳浓度。

图 6 碱性中和剂中和时间的影响

如图 6 所示,烧碱中和时间超过 2 min 时布面 pH 值高于 7.5,表现很不稳定。氨水表现接近水平线,其对时间的敏感性很低。碳酸钠处理后 pH 值较为稳定,适度的调节了布样的 pH 值,没有碱超标的风险。纯棉布样与涤棉混纺布样在试验中没有表现出明显差异。结果表明,经处理后布样 pH 值最接近 7.0 时的中和剂中和时间分别为碳酸钠 6 min,烧碱 2 min,氨水 2~10 min,基于中和效率选用 2 min。

2.3 最佳处理工艺方法

2.3.1 工业应用成本比较

如表 3 所示,当样品 pH 达到或较接近 7.0 时各试剂对应的中和浓度、温度与时间等中和工艺可知酸性中和剂中醋酸较于其他酸性中和剂需要更多的时间,消耗量与柠檬酸相比也没有优势。醋酸是有刺激性气味的有机弱酸,长期接触对人体皮肤和呼吸道有一定的刺激作用,经其中和后织物有异味不达标的可能,而其挥发性使得中和时尤其在热水浴时中和液的 pH 值不稳定,无法较准确的控制 pH 的调节范围,从而降低中和效率。用醋酸中和纺织品上的烧碱和纯碱时会形成乙酸钠盐,乙酸钠盐会对纤维外部的乙酸形成缓冲,使中和不彻底。而产生的乙酸钠盐将导致牛仔织物手感变硬,长期残留还有可能在热处理或长时间储存时产生还原碱化合物,影响织物色泽^[9],因此不选用醋酸。

对比表 3 中柠檬酸、磷酸二氢铵与氯化铵的数据

得出,在相同中和时间和中和温度下柠檬酸的消耗量将近磷酸二氢铵和氯化铵的一半。且采用柠檬酸或柠檬酸盐类作助洗剂可迅速沉淀金属离子,防止污染物重新附着在织物上,使污垢和灰分散悬浮,改善中和产品的性能^[10]。而磷酸二氢铵与氯化铵达到相同的中和效果时的工艺条件相同,但售价却相差巨大,因此初步选择柠檬酸和氯化铵作为酸性中和剂。

试验中的碱性中和剂碳酸钠、烧碱和氨水三者的中和工艺最大的差异是浓度。由表 3 可知,氨水需要在 6 g/L 的浓度下才能将酸超标样品的 pH 值调节到 7.0,在使用成本上远大于另两种中和剂。氨水易挥发,在调节 pH 的稳定性和运输储存的成本上与醋酸有着类似的缺陷,因此不选用氨水。表 3 显示碳酸钠与烧碱调节酸超标牛仔样品 pH 达到 7.0 时的使用成本接近。尽管碳酸钠的中和时间与中和温度要求均高于烧碱,但从图 5 与图 6 可看出,烧碱并不稳定,只要中和时间或中和温度稍稍产生变化都有中和织物 pH 碱超标的可能,难以控制准确的 pH 调节范围。因此仍然选择中和温度与中和时间要求略高但稳定的碳酸钠作为碱性中和剂。

2.3.2 中和处理后织物的物理性能

如表 4 分别测试柠檬酸、氯化铵与碳酸钠在各自最佳中和工艺下处理 pH 超标牛仔服装样品前后织物的各项物理性能。酸性中和剂中柠檬酸与氯化铵在处理工艺成本与效率相近的情况下对牛仔服装物理性能的影响是几乎相同的,在皂洗色牢度上,经过柠檬酸中和后的牛仔织物皂洗色牢度有轻微提升,而在耐酸汗渍色牢度上牛仔织物经氯化铵中和后降低了半级。因此柠檬酸在对牛仔织物的色牢度的综合影响上略好于氯化铵,但在对牛仔服装织物的断裂强度和撕裂强度的影响上二者没有差异。试验中碳酸钠除了在一些色牢度的测试中表现出了误差允许范围内的变化外基本上对牛仔织物的物理性没有影响。

3 结论

(1)牛仔服装生产工艺环节多,工序长,化学处理较多,其 pH 值超标的潜在原因较多,相对于通过更改工艺而言,对牛仔成衣进行积极的中和才是目前较实际的解决办法。

(2)醋酸和磷酸二氢铵因为挥发性或使用成本高等原因不适于用作牛仔服装的酸性中和剂,而柠檬酸与氯化铵均可用作 pH 超标的牛仔服装的酸性中和

剂,且在对牛仔面料的色牢度的影响上柠檬酸可能比 氯化铵略占优势。

表3 中和剂最佳中和工艺及成本对比

	柠檬酸	磷酸二氢铵	氯化铵	醋酸	碳酸钠	烧碱	氨水
药剂消耗/g·L ⁻¹	0.6	1	1	0.6	0.6	0.4	6
工业级售价/元·t ⁻¹	4 000	4 500	1 000	4 000	1 600	2 000	1 000
洗涤时间/min	4	4	4	8	6	2	4
洗涤温度/℃	25	25	25	25	35	25	25

表4 不同中和剂对牛仔面料物理性能的影响

物理性能	纯 棉			涤 棉				
	柠檬酸	氯化铵	碳酸钠	柠檬酸	氯化铵	碳酸钠		
耐皂洗色牢度/级	处理前	4	4	3-4		4		
	处理后	3-4	3-4	3-4	4	3-4	3-4	
耐唾液色牢度/级	处理前	4-5		4-5	4-5		4-5	
	处理后	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	
耐汗渍色牢度/级	酸性	处理前	4-5	4-5	4-5		4-5	
		处理后	4-5	4	4-5	4-5	4-5	4-5
	碱性	处理前	4-5		4-5	4-5		4-5
		处理后	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
耐摩擦色牢度/级	湿摩擦	处理前	1-2	1-2	1-2		2	
		处理后	1-2	1-2	1-2	1-2	2	1-2
	干摩擦	处理前	3		3-4	3-4		3-4
		处理后	3	3	3-4	3-4	3-4	3-4
织物断裂强力/N	经向	处理前	814.8	628.0	544.3		565.2	
		处理后	805.8	812.1	637.7	622.3	604.6	535.8
	纬向	处理前	635.9		496.5	274.8		270.3
		处理后	636.6	630.7	543.5	301.8	300.1	264.4
织物撕裂强力/N	经向	处理前	22.14	18.00	10.87		13.16	
		处理后	25.82	25.79	19.70	14.33	14.64	13.28
	纬向	处理前	25.87		16.36	14.13		9.85
		处理后	21.41	21.37	16.08	11.11	11.47	9.65

(3)氢氧化钠与氨水因不稳定以及对人体有害等原因不适于用作牛仔服装的碱性中和剂,而碳酸钠可用作 pH 超标的牛仔服装的碱性中和剂,其中和浓度、温度与时间等工艺要求不高,且表现稳定,可调节牛仔服装 pH 值至理想范围。

(4)选择的酸碱中和剂对牛仔服装的中和处理没有因纯棉或涤/棉的差异而产生不同影响。

参考文献:

[1] 张 亮.pH 值超标成顽疾[N].中国质量报,2013-1-17(5).
 [2] 中国化工仪器网.pH 值检测成出口纺织服装主要技术壁垒[J].化学分析计量,2013,(5):99.
 [3] 张连敏.聚丙烯腈纤维的生产技术及其应用综述[J].纤维原料,2007,(2):35-38.
 [4] 马君杰.再生蛋白质纤维的开发[J].纤维技术,2006,(7):

33-35.
 [5] 何丽莉.粘胶纤维连续纺丝工艺原理分析[J].科学之友,2012,(8):14.
 [6] 中国纺织网.染整分类与命名[N/OL].中国纺织网,2012-08-01.[2015-01-26]. <http://info.texnet.com.cn/content/2012-08-01/407855.html>.
 [7] 范雪荣.染整工艺学[M].北京:中国纺织出版社,2006.
 [8] 于 枫.牛仔服装成衣染色的应用与进展[J].检验检疫科学,2001,11(5):21.
 [9] 纺织品染整加工用的固体无味有机酸剂:中国,CN101302711A[P].2008-11-12.
 [10] 医学教育网.柠檬酸主要用途[N/OL].医学教育网,2012-10-08.[2015-01-26]. <http://www.med66.com/new/201210/jj201210089103.shtml>.

(下转第 40 页)

检, 2001, (5): 28-29.

[6] 汤宜伟. 纯棉粗厚织物低碱冷堆前处理[J]. 印染, 2008, 34(9): 14-15.

[7] 王振华. 低温氧化助剂 NOBS 的研制及其在棉织物漂白中的应用与机理研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2008.

Application of Fatty Acid Methyl Ester Ethoxylate in Cold Pad Batch Process of Absorbent Cotton

LIU Hai-tao

(Shanghai Xihe Chemicals Co., Ltd., Shanghai 201000, China)

Abstract: Fatty acid methyl ester ethoxylate was used for bleaching and degreasing for raw cotton cold pad batch as degreasing agent. The best cold pad batch process of degreasing was determined by orthogonal test. The process could reduce the steam cost in process of absorbent cotton and improve the competitiveness for enterprise production.

Key words: absorbent cotton; degreasing agent; cold pad batch bleaching

(上接第 14 页)

[9] 叶鼎铨. 玻璃纤维的生物医学应用[J]. 玻璃纤维, 2003, (2): 9-13, 16.

[10] 杜善义. 先进复合材料与航空航天[J]. 复合材料学报, 2007, (1): 1-12.

[11] 张耀明. 中国玻璃纤维工业回顾与展望[J]. 吉林建材, 2004, (2): 41-49.

[12] 李 铖. 玻纤工业的发展现状及发展前景[J]. 建材发展导向, 2003, (6): 43-46.

Application of Glass Fiber Products

KONG Jing

(School of Textile & Materials, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China)

Abstract: The properties of glass fiber were introduced. The application of glass fiber products in residential, environmental, medical and transportation and development status of China's glass fiber were detailed.

Key words: glass fiber; performance; application; development status

(上接第 36 页)

Study on the pH Value Exceeded Standard of Jeans

TIAN Lei^{1,3}, HE Zheng-lei², LIU Liu², YI Chang-hai^{1, 2, *}

(1. Guangdong Jun'an Jeans Research Institute, Shun'de 528329, China;

2. Wuhan Textile University, Wuhan 430073, China;

3. Guangdong Huafang Textile Testing Service Center, Shun'de 528329, China)

Abstract: The concentration, temperature and time of citric acid, ethylic acid, phosphorus, acid two ammonium hydrogen, ammonium chloride and sodium carbonate, sodium hydroxide, ammonium hydroxide which as a neutralization reagent used to washing jeans were studied. Compared with the physical properties of jeans and the cost of reagent in industrial application, the results showed that citric acid and ammonium chloride was the best acidic neutralization reagent for jeans of pure cotton and polyester/cotton. The optimal process conditions were the citric acid of 0.6 g/L, time of 4 min, temperature of 25 °C and the ammonium chloride of 1 g/L, time of 4 min, temperature of 25 °C. The alkaline neutralization reagent was sodium carbonate, and the optimal process conditions were 0.6 g/L, time of 6 min and temperature of 35 °C.

Key words: jeans; pH value exceeded; neutralization reagent