

# 灰色聚类分析在牛仔布退浆工艺中的应用

段亚平, 姚继明

(河北科技大学 纺织服装学院, 河北 石家庄 050018)

**摘要:** 以退浆温度、pH、过氧化氢和过硫酸铵用量为影响因子,按正交试验设计方案对靛蓝牛仔织物进行退浆,通过测定织物退浆率、颜色、拉伸强力、摩擦色牢度、毛效和抗弯刚度评价退浆体系作用效果,得出各指标最佳处理工艺条件和各因素作用大小,并在相应的条件下处理织物,对测得的退浆率、K/S值、强力、毛效和抗弯刚度5项指标进行聚类分析,综合评价退浆效果,并得出最佳退浆工艺条件为:退浆温度60℃,pH 7,过氧化氢1 g/L,过硫酸铵1 g/L。

**关键词:** 牛仔布; 退浆; 过氧化氢; 过硫酸铵; 灰色聚类分析

中图分类号: TS192.11

文献标识码: B

文章编号: 1001-2044(2019)01-00012-04

## Application of grey clustering analysis in oxidative desizing of indigo denim

DUAN Yaping, YAO Jiming

(College of Textile and Garment, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China)

**Abstract:** Taking the desizing temperature, pH value, dosage of hydrogen peroxide and ammonium peroxydisulfate as the influencing factors, the orthogonal experiment of desizing of indigo denim is carried out by measuring the desizing rate, color, tensile strength, rubbing fastness, water absorbent ability and bending stiffness of the fabric and the optimum treatment conditions are obtained. The values of desizing rate, K/S, strength, water absorbent ability and bending stiffness of the treated fabric with the optimum process are analyzed by cluster analysis. The optimum desizing conditions obtained by comprehensive evaluation of desizing performance are as follows: desizing at 60℃ with pH value of 7, hydrogen peroxide of 1g/L and ammonium peroxydisulfate of 1 g/L.

**Key words:** denim; desizing; hydrogen peroxide; ammonium peroxydisulfate; grey clustering analysis

DOI:10.16549/j.cnki.issn.1001-2044.2019.01.004

牛仔成衣整理一般包括退浆、酶洗、漂白和柔软等工序。退浆可以去除牛仔织物的浆料,提高织物的润湿性能,降低织物的刚性,防止在水洗过程中产生磨痕等疵病。牛仔经纱主要采用淀粉上浆,成衣常用的退浆方法有碱退浆、酶退浆、桉油退浆和柔软剂退浆等<sup>[1]</sup>。由于双氧水可以氧化降解淀粉<sup>[2]</sup>,部分厂家采用双氧水烧碱退浆提高退浆效率。过硫酸盐也有很好的退浆效果,可以大幅度降低成本和能耗,提高效率,缩短流程<sup>[3-4]</sup>。本文采用双氧水/过硫酸铵氧化体系用于牛仔织物退浆,通过正交试验探究了不同处理条件对靛蓝牛仔退浆率、摩擦色牢度、颜色、毛效、强力和刚性等性能的影响,并采用灰色聚类分析方法,找出综合效果最佳的工艺条件,为工业生产提供指导。

## 1 试验部分

### 1.1 材料、试剂及仪器

靛蓝牛仔织物(河北新大东纺织印染有限公司),经纬纱线密度98.4×59.1 tex,经纬密度237根/10 cm×178根/10 cm,织物组织为3/1右斜,特深蓝,幅宽150 cm/155 cm。

收稿日期: 2018-06-11

作者简介: 段亚平(1993—),女,在读硕士研究生,主要从事纺织品清洁生产及功能化先进加工技术的研究。

通信作者: 姚继明。E-mail: yaojiming66@126.com。

30%过氧化氢(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)、过硫酸铵、柠檬酸、磷酸二氢钠、碳酸氢钠、硅酸钠、氢氧化钠、高氯酸、醋酸、碘化钾、碘酸钾、氢氧化钠、酚酞等指示剂均为分析纯。

HZF-B5000型电子天平(福州华志科学仪器)、XH-KG68型高温染色机(上海-派印染技术有限公司)、Color-i5型电脑测色配色仪(美国Data-color公司)、Y571-II型色牢度摩擦仪和评定沾色用灰色样卡(上海市纺织工业技术监督所)、YG(B)026PC型电子织物强力机(大荣纺仪)、LLY-01型电子硬挺度仪、JH756型紫外可见分光光度计(上海菁华科技有限公司)、容量瓶、烧杯、剪刀等。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 缓冲液配制

分别采用柠檬酸和氢氧化钠,磷酸二氢钠和氢氧化钠,碳酸氢钠、硅酸钠和氢氧化钠配制pH分别为4、7、11,浓度为1 kg/md的缓冲溶液备用。

#### 1.2.2 退浆

将靛蓝牛仔布裁剪成宽约6 cm,质量10.0 g的布样,在每个染杯中放入4块总重40.0 g的布样,控制浴比为1:10,处理液中加入质量分数10%的缓冲液,在一定温度下处理20 min,排液,清水冲洗一次,晾干。

### 1.3 测试

#### 1.3.1 K/S值

将处理后的试样折叠4层(不透光),采用测色配色仪测定织物K/S和L值,测定试样4处不同位置,结果取平均值。

### 1.3.2 织物耐摩擦色牢度

参照GB/T 3920—2008《纺织品 色牢度试验耐摩擦色牢度》测定评级。

### 1.3.3 织物拉伸强力

参照GB/T 3923.1—2013《纺织品 织物拉伸性能 第一部分:断裂强力和断裂伸长率的测定(条样法)》测定拉伸强力,测试3次,结果取平均值。

### 1.3.4 织物毛效(吸湿性)

参照FZ/T 01071—2008《纺织品 毛细效应试验方法》测定织物毛效(芯吸高度),测试时间30 min,测试3次,结果取平均值。

### 1.3.5 退浆率

退浆率的计算公式为:退浆率/% = 100% × (退浆前织物淀粉含量 - 退浆后织物淀粉含量) / 退浆前织物淀粉含量。

### 1.3.6 抗弯刚度

参照GB/T 18318.1—2009《纺织品 弯曲性能的测定 第1部分:斜面法》测定织物抗弯刚度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同处理条件对牛仔织物性能的影响

以退浆温度(A)、pH(B)、过氧化氢质量浓度(C)和过硫酸铵质量浓度(D)作为影响因子,设计4因素3水平正交试验,按表1试验方案对织物进行退浆处理后,测定织物的各项性能指标。

表1 正交试验方案表

项目	退浆温度 A/°C	pH B	过氧化氢质量浓度 C/(g·L <sup>-1</sup> )	过硫酸铵质量浓度 D/(g·L <sup>-1</sup> )
1 <sup>#</sup>	40(1)	4(1)	1(1)	0.5(1)
2 <sup>#</sup>	40	7(2)	3(2)	1(2)
3 <sup>#</sup>	40	11(3)	5(3)	1.5(3)
4 <sup>#</sup>	50(2)	4	3	1.5
5 <sup>#</sup>	50	7	5	0.5
6 <sup>#</sup>	50	11	1	1
7 <sup>#</sup>	60(3)	4	5	1
8 <sup>#</sup>	60	7	1	1.5
9 <sup>#</sup>	60	11	3	0.5

目前,布面淀粉浆料含量的常用检测方法是质量法,通过比较退浆前后织物的质量损失,计算退去的浆料量。由于测定中失重的物质除淀粉外还有其他水溶性物质,故准确度不高。采用高氯酸作为淀粉溶解试

剂,在醋酸的作用下使淀粉与碘显色,用分光光度计在波长660 nm处测定显色后的吸光度,计算纺织品中淀粉的含量<sup>[5]</sup>,此方法准确度较高。本文利用高氯酸法测得的织物淀粉含量值及处理前后织物的其他性能指标见表2。其中0<sup>#</sup>为未经退浆的试样。

表2 处理前后牛仔织物性能指标

项目	强力 (经向) /N	K/S	毛效 /cm	淀粉 含量 /%	退浆率 /%	抗弯刚度 /(mN·cm <sup>-1</sup> )	摩擦色牢度	
							干	湿
0 <sup>#</sup>	1 319.8	14.5	7.1	0.40	—	16.15	4	2
1 <sup>#</sup>	1 308.2	15.7	7.4	0.29	27.5	13.21	4	1~2
2 <sup>#</sup>	1 391.5	15.5	7.2	0.30	25.0	10.19	4	1~2
3 <sup>#</sup>	1 404.0	16.5	7.4	0.29	27.5	22.81	4	2~3
4 <sup>#</sup>	1 323.3	15.0	8.0	0.29	27.5	21.25	4	1~2
5 <sup>#</sup>	1 355.4	14.9	7.5	0.31	22.5	17.14	4	1~2
6 <sup>#</sup>	1 376.5	15.2	7.4	0.37	7.5	10.91	4	2
7 <sup>#</sup>	1 363.3	15.0	7.5	0.29	27.5	18.19	3~4	2
8 <sup>#</sup>	1 354.1	15.0	8.9	0.32	20.0	8.20	4	2
9 <sup>#</sup>	1 337.6	15.5	9.7	0.36	10.0	9.96	4	2

由表2可知,对比未退浆布样,退浆后织物强力不仅没有降低,反而有所上升。这可能是因为织物上的浆料在纱线表面形成一层膜,经织造后,纱线上的浆膜可能会出现裂痕,在织物拉伸时,由于应力应变,织物容易在这些缺陷处发生断裂。退浆后,部分浆料被去除,纱线上的缺陷减少或消失,因此织物强力反而有所上升<sup>[6]</sup>。退浆后织物K/S值增大,颜色加深,这可能是由于部分靛蓝染料在染色和浆纱过程中没有被充分氧化,在退浆时由于双氧水和过硫酸铵的氧化作用,使其进一步氧化造成的。此外,退浆后织物吸湿性有不同程度的改善。经不同处理液处理后织物退浆率、刚性差异显著。干、湿摩擦色牢度变化不明显。

对表2中有显著影响的强力、退浆率、毛效、K/S值和抗弯刚度的试验结果进行正交分析,得出各因素在不同水平下的均值和极差,见表3。可见,从均值看,当退浆温度40℃,pH 11,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>质量浓度5 g/L,过硫酸铵质量浓度1 g/L时(A<sub>1</sub>B<sub>3</sub>C<sub>3</sub>D<sub>2</sub>),经向强力最大。若过硫酸铵用量过多,其分解的自由基在降解浆料的同时也降解纤维,则织物强力下降<sup>[2]</sup>。pH过低易造成纤维素纤维脆损<sup>[7]</sup>。各因素水平对经向强力的影响显著次序为D>B>C>A。

当退浆温度40℃,pH 4,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>质量浓度5 g/L,过硫酸铵质量浓度1.5 g/L时(A<sub>1</sub>B<sub>1</sub>C<sub>3</sub>D<sub>3</sub>),退浆率最高。pH是双氧水氧化淀粉的关键因素,pH越小,退浆率越好。这可能是由于酸的作用促使淀粉β-1,4-甙键发

生水解<sup>[2]</sup>,使分子链变小,反应速度加快;H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>和过硫酸铵用量越大,退浆效果越好。各因素水平对退浆率的影响显著次序为 B>A=C>D。

当退浆温度 60℃,pH 11,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 质量浓度 3 g/L,过硫酸铵质量浓度 0.5 g/L 时(A<sub>3</sub>B<sub>3</sub>C<sub>2</sub>D<sub>1</sub>,9<sup>#</sup>),织物芯吸高度最高,原因是在较高温度和碱性条件下,处理液能够更好地去除织物上的杂质。各因素水平对毛效的影响显著次序为 A>C=D>B。

当退浆温度 40℃,pH 11,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 质量浓度 5 g/L,过硫酸铵质量浓度 1.5 g/L 时(A<sub>1</sub>B<sub>3</sub>C<sub>3</sub>D<sub>3</sub>,3<sup>#</sup>),织物 K/S 值最大,说明此条件下处理有较好的氧化发色作用,而提升温度可能对已固色染料有一定的破坏作用。各因素水平对 K/S 值的影响显著次序为 A>B>D>C。抗弯刚度可以评价面料的软硬手感,抗弯刚度越小,织物越软,反之则越硬<sup>[8]</sup>。由表 3 可知,当退浆温度为 60℃,pH 7,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 质量浓度 1 g/L,过硫酸铵质量浓度 1 g/L 时(A<sub>3</sub>B<sub>3</sub>C<sub>1</sub>D<sub>2</sub>),织物的抗弯刚度最小。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 用量越少,织物越柔软。各因素水平对抗弯刚度的影响显著次序为 C>B>D>A。

表 3 织物各项指标的均值和极差

项目		A	B	C	D
强力(经向) /N	均值 1	1 367.900	1 331.600	1 346.267	1 333.733
	均值 2	1 351.733	1 367.000	1 350.800	1 377.100
	均值 3	1 351.667	1 372.700	1 374.233	1 360.467
	极差	16.233	41.100	27.966	43.367
退浆率 /%	均值 1	26.667	27.500	18.333	20.000
	均值 2	19.167	22.500	20.833	20.000
	均值 3	19.167	15.000	25.833	25.000
	极差	7.500	12.500	7.500	5.000
芯吸高度 /cm	均值 1	7.333	7.633	7.900	8.200
	均值 2	7.633	7.867	8.300	7.367
	均值 3	8.700	8.167	7.467	8.100
	极差	1.367	0.534	0.833	0.833
K/S	均值 1	15.900	15.233	15.300	15.367
	均值 2	15.033	15.133	15.333	15.233
	均值 3	15.167	15.733	15.467	15.500
	极差	0.867	0.600	0.167	0.267
抗弯刚度 /(mN·cm <sup>-1</sup> )	均值 1	15.403	17.550	10.773	13.437
	均值 2	16.433	11.843	13.800	13.097
	均值 3	12.117	14.560	19.380	17.420
	极差	4.316	5.707	8.607	4.323

2.2 灰色聚类分析

按上述最佳工艺方案对牛仔织物进行退浆处理,测得织物性能指标见表 4。

表 4 处理前后牛仔织物性能指标

试验方案	强力/N	退浆率/%	K/S	芯吸高度/cm	抗弯刚度/(mN·cm <sup>-1</sup> )
A <sub>1</sub> B <sub>3</sub> C <sub>3</sub> D <sub>2</sub>	1 412.5	12.5	15.4	10.4	12.28
A <sub>1</sub> B <sub>1</sub> C <sub>3</sub> D <sub>3</sub>	1 370.0	62.5	14.8	8.0	30.52
A <sub>1</sub> B <sub>3</sub> C <sub>3</sub> D <sub>3</sub>	1 398.8	52.5	14.1	9.0	13.85
A <sub>3</sub> B <sub>3</sub> C <sub>2</sub> D <sub>1</sub>	1 406.1	57.5	14.7	8.5	17.40
A <sub>3</sub> B <sub>2</sub> C <sub>1</sub> D <sub>2</sub>	1 328.9	62.5	16.3	9.8	12.85

对表 4 的单项指标逐一对比无法综合评价织物性能,需要采用数据分析的方法对织物性能进行综合评价。灰色聚类分析恰好是研究“小样本,贫信息”的不确定性系统,因此,采用灰色聚类分析法对织物性能进行综合评价比较合理<sup>[9]</sup>。

将 5 个试验方案记为聚类对象  $i(i=1,2,3,4,5)$ ,将经向强力、退浆率、K/S 值、芯吸高度、抗弯刚度 5 项测试指标记为聚类指标  $j(j=1,2,3,4,5)$ ,将综合性能分为好、中、差 3 种,记为  $k_1, k_2, k_3$  灰类,具体聚类过程如下:

织物的经向强力、K/S 值、芯吸高度、退浆率越大越好,而抗弯刚度越小越好。考虑到聚类计算,所有数据均须以正相关关系计入,因此,抗弯刚度以 1/抗弯刚度实测值作为参量计入<sup>[10]</sup>。

(1)将矩阵中行为分析时的 5 个试验,列为相对应的织物指标测试值,将表 4 中的相关数据构成一个 5×5 的矩阵  $d_{ij}$ ,见式(1):

$$d_{ij} = \begin{bmatrix} 1\ 412.5 & 12.5 & 15.4 & 10.4 & 1/12.28 \\ 1\ 370.0 & 62.5 & 14.8 & 8.0 & 1/30.52 \\ 1\ 398.8 & 52.5 & 14.1 & 9.0 & 1/13.85 \\ 1\ 406.1 & 57.5 & 14.7 & 8.5 & 1/17.40 \\ 1\ 328.9 & 62.5 & 16.3 & 9.8 & 1/12.85 \end{bmatrix} \quad (1)$$

特征数聚类白化数矩阵是依据  $x_{ij} = \frac{d_{ij}}{\sum_{i=1}^n d_{ij}}$  来处理矩阵  $d_{ij}$  的数据而获得聚类白化矩阵  $[x_{ij}]_{n \times m}$  的,其中  $n$  为聚类对象数( $n=5$ ), $m$  为聚类指标数( $m=5$ )。

(2)定义  $j$  指标对  $s$  个灰类( $s=k_1, k_2, k_3$ )的区间,则:

综合性能好的灰类区间见式(2):

$$Q_{k_1}^j = [\bar{X}_{ij} + \frac{1}{6}d_j, \max(x_{ij})] \quad (2)$$

综合性能中等的灰类区间见式(3):

$$Q_{k_2}^j = [\bar{X}_{ij} - \frac{1}{6}d_j, \bar{X}_{ij} + \frac{1}{6}d_j] \quad (3)$$



综合性能差的灰类区间见式(4):

$$Q_{k3}^j = [\min(x_{ij}), \bar{X}_{ij} - \frac{1}{6}d_j] \quad (4)$$

式中:  $\bar{X}_{ij}$ ——对应的第  $j$  列的平均值;

$d_j$ —— $x_{ij}$  的极差;

$\max(x_{ij})$ —— $x_{ij}$  的最大值;

$\min(x_{ij})$ —— $x_{ij}$  的最小值

(3) 定义  $j$  指标  $k$  子类的白化权函数, 具体方法如下: 分别取  $X_j, Y_j, Z_j$  为舒适性能好、中、差的灰类区间中点, 则有式(5):

$$\begin{cases} X_j = \frac{[\bar{X}_{ij} + \frac{1}{6}d_j + \max(x_{ij})]}{2} \\ Y_j = \frac{[\bar{X}_{ij} - \frac{1}{6}d_j + \bar{X}_{ij} + \frac{1}{6}d_j]}{2} \\ Z_j = \frac{[\min(x_{ij}) + \bar{X}_{ij} - \frac{1}{6}d_j]}{2} \end{cases} \quad (5)$$

定义白化权函数, 则有式(6):

$$\begin{cases} f_j^1 = \begin{cases} 0 & x < Y_j \\ \frac{x - Y_j}{X_j - Z_j} & Y_j \leq x < X_j \\ 1 & x \geq X_j \end{cases} \\ f_j^2 = \begin{cases} 0 & x < Z_j \\ \frac{x - Z_j}{Y_j - Z_j} & Z_j \leq x \leq Y_j \\ \frac{X_j - x}{X_j - Y_j} & Y_j < x \leq X_j \\ 0 & x > X_j \end{cases} \\ f_j^3 = \begin{cases} 1 & x < Z_j \\ \frac{Y_j - x}{Y_j - Z_j} & Z_j \leq x \leq Y_j \\ 0 & x > Y_j \end{cases} \end{cases} \quad (6)$$

(4) 根据白化权函数, 确定  $j$  指标  $k$  子类临界值  $(\lambda_j^k)_{\max}$ , 并计算  $j$  指标  $k$  子类的权  $\eta_j^k$ , 计算结果见式(7):

$$\eta_j^k = \begin{bmatrix} 0.1880 & 0.2000 & 0.2139 \\ 0.2175 & 0.2000 & 0.1797 \\ 0.1907 & 0.2000 & 0.2108 \\ 0.1943 & 0.2000 & 0.2066 \\ 0.2096 & 0.2000 & 0.1889 \end{bmatrix} \quad (7)$$

计算聚类系数矩阵, 计算结果见式(8)。式(8)中, 每一横行的3个数值对应着退浆后牛仔面料的综合评价属于好、中、差3个灰类的可能性大小, 哪个数值最

大, 则这种材料属于哪个灰类。如:  $\sigma_3^1, \sigma_3^2, \sigma_3^3$  这3个数值对应第3块牛仔布属于好、中、差3个灰类的可能性大小,  $\sigma_3^2$  最大, 则说明第3块牛仔布的综合评价为中。

$$\sigma_j^k = \begin{bmatrix} 0.7608 & 0.1180 & 0.0454 \\ 0.2746 & 0.2407 & 0.4405 \\ 0.3485 & 0.4546 & 0.2344 \\ 0.3806 & 0.2956 & 0.3298 \\ 0.9001 & 0.0439 & 0.2055 \end{bmatrix} \quad (8)$$

根据灰色聚类分析的结果: 第1、4、5组的综合性能较好, 其中第5组即当退浆温度  $60^\circ\text{C}$ , pH 7,  $\text{H}_2\text{O}_2$  质量浓度  $1 \text{ g/L}$ , 过硫酸铵质量浓度  $1 \text{ g/L}$  时, 织物综合性能最佳; 而第3组的综合性能中等; 第2组的综合性能较差。

### 3 结语

靛蓝牛仔织物用双氧水/过硫酸铵氧化体系退浆, 过硫酸铵用量对拉伸强力影响最大, pH 对退浆率影响最大, 退浆温度对织物的毛效、K/S 值的影响最大, 过氧化氢用量对织物刚柔性影响最大。灰色聚类分析显示, 当退浆温度为  $60^\circ\text{C}$ , pH 为 7, 过氧化氢质量浓度为  $1 \text{ g/L}$ , 过硫酸铵质量浓度为  $1 \text{ g/L}$  时, 织物退浆的综合性能最好。



### 参考文献:

- [1] 姚继明, 贾佳. 牛仔布的几种退浆方法比较[J]. 印染, 2009, 35(19): 21-22.
- [2] 杜建功, 赵雅琴, 张占柱. 双氧水对淀粉的氧化性能研究[J]. 化工科技, 2001(6): 16-18.
- [3] 杜宗良, 邹一洪, 胡华, 等. 过硫酸铵在织物退浆中的应用[J]. 印染助剂, 1989(3): 18-23.
- [4] 强晓岗, 贾顺田, 韩洲雄, 等. 棉织物过硫酸盐前处理工艺初探[J]. 印染, 1999(10): 25-27.
- [5] 陈松, 赵健, 宋绍玲. 高氯酸法测定纺织品中淀粉含量[J]. 印染, 2006(5): 40-42.
- [6] 单巨川, 张莹, 郑庆康. 双氧水尿素降解 PVA 及其在轧蒸退浆中的应用[J]. 棉纺织技术, 2017, 45(8): 43-46.
- [7] 王婷婷. 生产技术淀粉/PVA 混合浆料的酶/过硫酸钠低温退浆: “科德杯”第七届全国染整节能减排新技术研讨会论文集[C]. 北京: 中国纺织工程学会, 2014.
- [8] 吕慧, 李苏, 谭万昌, 等. 用弯曲刚度评价服装面料软硬感的可行性研究[J]. 针织工业, 2017(11): 25-27.
- [9] 蔡薇琦, 马崇启, 阚永霞, 等. 灰色聚类分析在织物热学性能评价中的应用[J]. 纺织学报, 2016, 37(11): 64-67.
- [10] 王厉冰, 胡心怡, 齐素祯. 灰色聚类分析在纺织材料性能综合评价中的应用[J]. 天津工业大学学报, 2006(3): 23-26.