

# 棉织物还原染料染色及近红外伪装性能

张辉<sup>1,2</sup>, 张建春<sup>3</sup>

(1. 东华大学 纺织学院, 上海 200051; 2. 西安工程科技学院 纺织与材料学院, 陕西 西安 710048;

3. 总后军需装备研究所, 北京 100088)

**摘要** 利用织物反射光谱法, 测量不同结构的还原染料染棉织物的近红外反射光谱, 并与绿色树叶相比, 对其伪装机理进行探讨。结果表明, 还原染料所染棉织物具有与树叶类似的反射光谱曲线, 不同种类还原染料所染棉织物的反射峰所处的波段不同, 即染料结构决定了棉织物的近红外反射光谱。染色织物的反射光谱主要由红移量最多的染料反射光谱决定。

**关键词** 棉织物; 还原染料; 染色; 近红外伪装

中图分类号: TS 193.633

文献标识码: A

文章编号: 0253-9721(2005)05-0004-04

## Dyeing of cotton fabric with vat dyes and the near-infrared camouflage property of the dyed fabric

ZHANG Hui<sup>1,2</sup>, ZHANG Jian-chun<sup>3</sup>

(1. College of Textile, Donghua University, Shanghai 200051, China;

2. College of Textile and Material, Xi'an University of Engineering Science and Technology, Xi'an, Shanxi 710048, China;

3. The Quartermaster Research Institute of the General Logistics Department of the CPLA, Beijing 100088, China)

**Abstract** Reflectance spectroscopy was used to measure the near infrared reflection spectra of cotton fabrics dyed with vat dyes with different structures, and the reflection spectra measured were respectively compared with that of the green leaf, investigating its camouflage mechanism. The results disclose that the reflective spectral line of the cotton fabric dyed with the vat dye is similar to that of the green leaf and the wave peaks of dyed fabrics vary with the kinds of vat dyes, i.e. the near infrared reflection spectra of the dyed cotton fabrics are determined by the structure of dyes, mainly by the dye which has the maximum red shift.

**Key words** cotton fabric; vat dyes; dyeing; near infrared camouflage

红外线按照波长大致分为近红外(0.78 ~ 3 μm)、中红外(3 ~ 25 μm)和远红外(25 ~ 1 000 μm)3个波段<sup>[1]</sup>。研究表明, 人体就是一个热的红外辐射源, 波长0.4 μm以上的平均辐射率为0.99, 且与肤色无关, 而且大部分能量都集中在0.8 ~ 1.4 μm波段<sup>[2,3]</sup>。一般情况下, 人体着装时的温度在32 ~ 33 ℃左右, 裸体时温度可降低2 ~ 3 ℃左右, 辐射主波长处于0.9 ~ 1.1 μm的近红外波段<sup>[4]</sup>。因此, 军事人员的迷彩伪装, 主要是解决近红外波段的伪装性能(0.78 ~ 1.5 μm)。有关织物迷彩伪装的研究已有报道<sup>[5-10]</sup>, 国外20世纪50 ~ 60年代就出现了研究近红外低反射率还原染料的热潮, 美国首先报道了用于军事伪装的商品还原染料“Veranthrene Khaki F3G”, 但都很少涉及机理性的研究。本文选用汽巴和Dystar公司的还原染料对棉织物进行染色, 利用

可见光近红外分光光度计, 测试棉织物染色前后反射光谱, 以绿色树叶为研究标准, 对染色织物与绿色树叶反射光谱进行比较, 从而找出对伪装性能起关键作用的染料, 并对伪装机理进行分析。

## 1 理论分析

### 1.1 近红外伪装原理

近红外伪装目的是使得目标的近红外反射光谱与背景相一致。而自然背景的近红外反射光谱是非常复杂的, 即使同一类景物, 也随地区、季节、土壤干湿程度的改变而变化。常见的背景主要有绿(植物)、白(雪)和黄褐色(沙漠和岩石)。不同背景的颜色及其染色配方也不相同。本文仅对绿色背景进行分析, 选择测试了5种不同的树叶(见图1), 这里仅给出梧桐树叶(阔叶林)、松树叶(针叶林)和杨树皮

的反射光谱,其它树叶的反射光谱与此相似。可以看出,绿色色调的反射率范围很宽;在 680 ~ 760 nm 之间反射值骤增,称为叶绿素吸收带;在波长较长的近红外区,反射率上升很快,但不同树叶的反射值大小有所区别。

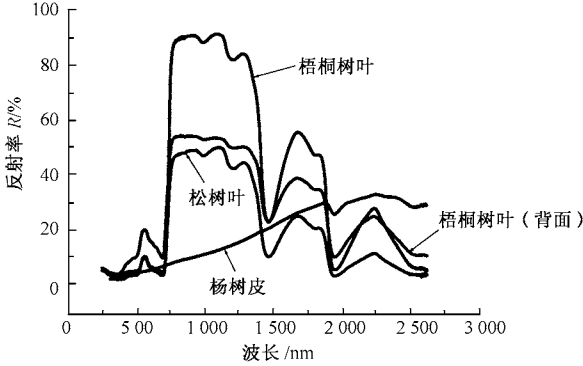


图 1 树叶可见光近红外反射光谱

## 1.2 红外还原染料

目前国外研制出专用于近红外伪装的还原染料,大致有 3 大类:苯蒽酮衍生物、蒽醌衍生物和苯系衍生物<sup>[11]</sup>。研究表明,具有酮酞菁结构的染料,从结构上看和叶绿素极为相近,叶绿素 AB 的母体结构为 4 个吡咯环,通过次甲基桥连接成大环状结构——卟吩,酮酞菁染料的母体结构为含有 4 个异吡啶环的四氮卟吩——夫酞。在酮酞菁的苯环上进行卤化,引入卤基、甲氧基或磺基等,取代后具有较为理想的反射率光谱<sup>[12]</sup>。分子中具有含氮、含氧和硫的五元杂环结构,易于得到较理想的红外反射光谱曲线,但小分子取代基的变化仍有很重要的影响。

## 1.3 反射光谱

由于色散,物质的反射率随入射光波长的变化而变化,入射光的波长如果在物质的吸收带附近,物质的折射率就会变得很大,相应于这个波长的光波在物质的表面也就会被强烈地反射。在物质吸收带附近,刚好是反射光很弱的位置,暗示着物质强烈吸收的开始,此时随着入射光波长的变化其反射系数就要相应地变小,反射光谱中的反射峰对应于吸收光谱中的吸收谷,反射光谱中的反射谷对应于吸收光谱中的吸收峰。物质的反射率随入射光波长变化的过程和物质的能带结构有着紧密的关系。根据这个变化过程,可以得到物质的能带结构及其缺陷的相关信息<sup>[13]</sup>。

## 2 实验部分

### 2.1 实验仪器和材料

2.1.1 实验仪器 NH2 型电热数显恒温水浴锅

(国华电器有限公司)、SW-12AII 型耐洗色牢度试验机(温州大荣纺织标准仪器厂)、Y571B(C)型摩擦(刷洗)色牢度试验仪、UVI 600 型紫外可见光光度计(北京瑞利分析仪器公司)、DataColor SF-300 电脑测色配色仪(美国)、U-4100 紫外可见光近红外分光光度计(日立公司)。

2.1.2 实验样品 市购纯棉平纹布,经、纬纱线密度 7 tex × 7 tex,经、纬密度 816 根/10 cm × 672 根/10 cm。涤棉 65/35 平纹布,经、纬纱线密度 30 tex × 30 tex,经、纬密度 340 根/10 cm × 245 根/10 cm。

2.1.3 化学试剂 保险粉(天津市化学试剂三厂)、氯化钠(天津市塘沽化学试剂厂)、平平加 O(实验室自制)、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(西安化学试剂厂)、碳酸钠(西安化学试剂厂)。

2.1.4 染料 汽巴黄 G、汽巴黄 RK、汽巴蓝 83962、汽巴橄榄 2R-01、汽巴藏青 DB-01、汽巴黑 B-01、汽巴黑 R-01;Dystar 还原嫩黄 L-2LY、Dystar 还原黄 L-DRY、Dystar 还原蓝 L-MG、Dystar 还原橄榄 R。

## 2.2 实验方法

采用隐色体染色法,染色工艺见图 2。配方为:36°Be' NaOH 3 mL;保险粉 0.2 g;氯化钠 1.2 g;平平加 O 0.2 mL;浴比 1:50。氧化:30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 4 mL/L,温度 55 °C;时间 20 min。皂洗:肥皂片 2 g/L、碳酸钠 2 g/L;温度 95 °C;时间 10 min。

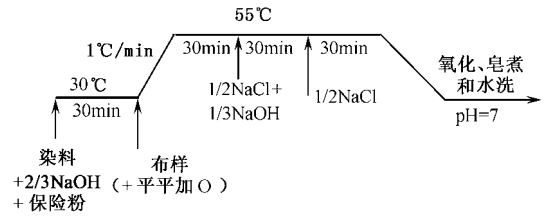


图 2 棉织物染色工艺

## 2.3 染色样品及染料配方

用筛选出的汽巴和 Dystar 还原染料对棉织物进行染色,具体见表 1(20# 和 21# 涤棉布采用二浴法染色,涤纶纤维用分散染料染色)。

## 2.4 测试指标

2.4.1 反射光谱曲线 用 U-4100 型紫外可见光近红外分光光度计测定织物和树叶反射光谱曲线,波长扫描范围 240 ~ 2 600 nm,紫外可见光波段扫描速度 1 200 nm/min,近红外波段扫描速度 750 nm/min。

2.4.2 染色明度 L 值和染色鲜艳度 C 值及色调 H 值 用 SF-300 型电脑测色配色仪测定染色棉织物染色明度 L 值、染色鲜艳度 C 值和色调 H 值。相同色泽,L 值越大,表示染色越浅;C 值越大,表示染色

织物鲜艳度越好;色调变化,表明色相有所变化。

表 1 样品及染料配方

编号	染料配方	编号	染料配方
1#	汽巴黄 RK	12#	1 2 3 4 5# 拼色
2#	汽巴蓝 83962	13#	1 2 3 6 和 7# 拼色
3#	汽巴橄榄 2R-01	14#	8 9 10 和 11# 拼色
4#	汽巴藏青 DB-01	15#	松树叶
5#	汽巴黑 R-01	16#	树叶 2 偏红
6#	汽巴黄 G	17#	树叶 3 偏黄
7#	汽巴黑 B-01	18#	树叶 4 灌木
8#	Dystar 还原嫩黄 L-2LY	19#	梧桐树叶
9#	Dystar 还原黄 L-DRY	20#	涤棉浅绿
10#	Dystar 还原蓝 L-MG	21#	涤棉深绿
11#	Dystar 还原橄榄 R		

2.4.3 耐洗色牢度和摩擦牢度 按 GB/T3921.3—1997 方法测定染色织物的耐洗色牢度和摩擦牢度,然后用评定变色用的褪色灰卡和评定沾色用的沾色灰卡,分别评定褪色牢度和沾色牢度等级。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 染色织物色光

表 2 为染色织物 CIELAB 色差参数值,图 3 为染色织物色度坐标。以松树叶作为比较标准,从表 2 和图 3 可知,染色织物与松树叶颜色比较接近,目测效果较好。

表 2 染色织物 CIELAB 色差参数值

编号	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$\Delta E_{Lab}^*$	$\Delta L$	$\Delta c$	$\Delta h$
12#	47.835	-4.189	13.425	34.163	8.213	-13.920	30.098
13#	53.289	-4.384	25.375	27.504	13.667	-2.281	23.759
14#	53.604	-10.967	10.881	37.377	13.982	-12.540	32.314
20#	37.778	-4.789	13.425	34.163	8.213	-13.920	30.098
21#	33.416	-12.551	11.397	34.677	-6.206	-11.837	31.998

注:采用 CIE 1976  $L^* a^* b^*$  色差公式进行计算,  $D_{65}$  光源,  $10^\circ$  视场。

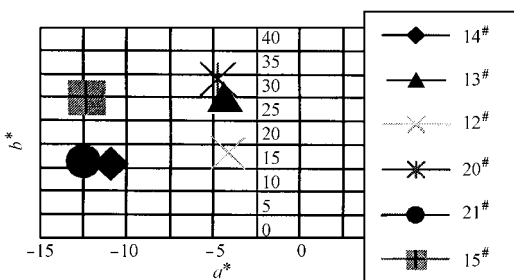


图 3 染色织物色度坐标

#### 3.2 染色牢度

织物染色牢度测试结果见表 3。可以看出,各项色牢度均在 4 级以上,所用染料符合军工与外销产品的需要,其中汽巴公司的染料色光稍暗, Dystar 染料色光偏亮。

表 3 织物色牢度 级

编号	褪色牢度		摩擦牢度		编号	褪色牢度		摩擦牢度	
	湿	干	湿	干		湿	干	湿	干
10#	5	5	5	5	13#	4	5	5	5
11#	4	4	4	4	12#	5	5	5	5
8#	5	5	5	5	1#	5	5	5	5
9#	5	5	5	5	2#	5	5	5	5
14#	5	4	4	4	5#	5	5	5	5
7#	5	5	5	5	3#	4	4	4	4
6#	5	5	5	5	4#	5	5	5	5

#### 3.3 近红外反射光谱

图 4 是棉织物染色前后反射光谱曲线。可以看出,未染色的棉织物在 410 nm 处有一变化不大的反射谷, 680 ~ 1 340 nm 之间反射值变化不大(因未染色棉织物是白色,所以反射值大于 100%)。而经汽巴和 Dystar 还原染料上染之后(12#、13# 和 14# 样品),就具有了类似树叶的反射特性,在 610 nm 处有一明显的反射谷(反射值约为 10%), 660 ~ 780 nm 反射值急剧变大,随后呈一平台走势(反射值增大到 68%左右)。说明还原染料上染棉纤维之后使得反射光谱发生红移,染料本身具备吸收紫外线和可见光的能力,从而改变了棉织物的反射特性。从 1 340 nm 到 2 600 nm,未染色棉织物和染色棉织物的反射光谱基本相似,反射谷出现的位置也一致,只不过是反射值都要小一些,说明还原染料对此波段的光具有一定的吸收,而没有发生红移。12# 和 13# 样品是使用汽巴染料染色,14# 样品是使用 Dystar 染料染色,说明这 2 类染料主要结构可能相同,但也有一

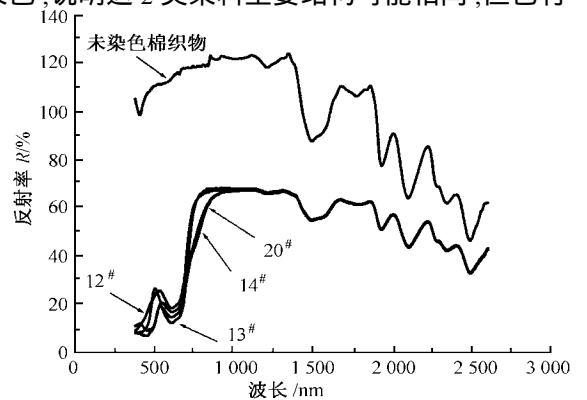


图 4 棉织物染色前后反射光谱

定差别。从图 5 可以看出,20#、21# 所染涂棉样品与实际装备的近红外伪装织物反射光谱非常接近,表明防伪效果较好。

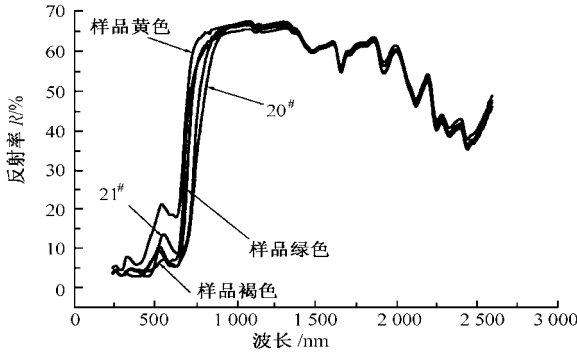


图 5 涂棉样品与参比物反射光谱

### 3.4 不同染料反射光谱

为了找到何种染料在近红外波段具备绿色树叶那样的反射光谱,分别对各种还原染料进行单独染色实验,其中 Dystar 还原染料的反射光谱曲线见图 6。从图 6 看出,8# 和 9# 染料的反射特性相似,400~630 nm 反射值突变;10# 和 11# 染料反射曲线接近,590~780 nm 反射值突然增大,10# 比 11# 防伪效果要好一些,还原蓝染料在近红外伪装中起关键作用。

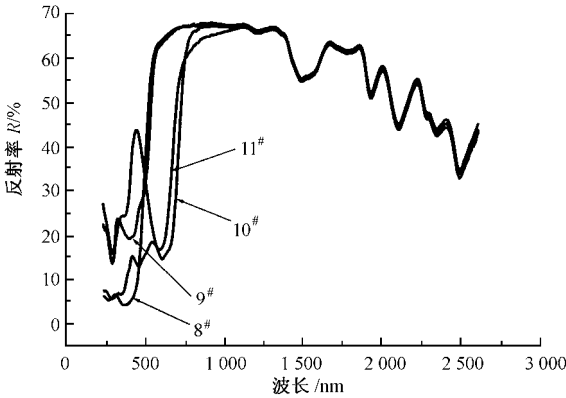


图 6 Dystar 还原染料反射光谱

图7是汽巴还原染料反射光谱,可以看出,1# 和 6# 染料反射光谱比较接近,反射峰出现在 450~610 nm 之间;5# 和 7# 染料比较接近,反射峰出现在 650~1 067 nm 之间;2# 和 3# 染料比较接近,反射峰出现在 602~880 nm 之间,其中 2# 染料反射特性与树叶更加接近,表明汽巴蓝在近红外伪装中起到关键作用。不难发现,汽巴和 Dystar 公司的蓝色还原染料有可能都属于同种结构。

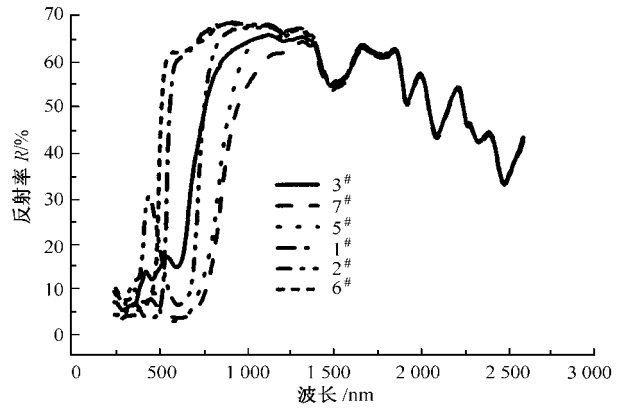


图 7 汽巴还原染料反射光谱

## 4 结 论

不同树叶在近红外波段的反射光谱具有相似性,即在 680~760 nm 处反射值急剧增大,但反射能力有所不同。要使棉织物具备近红外伪装能力,即与绿色背景融为一体,必须较好地选择与树叶反射光谱相似的还原染料。不同结构的染料反射峰所处的波段也不相同。结果表明,染料结构决定了棉织物的近红外反射光谱;染色织物的反射光谱主要由红移量最多的染料的反射光谱决定。

### 参考文献:

- [ 1 ] 徐金卿,陈钰.红外物理与技术[M].西安:西安电子科技大学出版社,1989.
- [ 2 ] 张建春.迷彩伪装技术[M].北京:中国纺织出版社,2002.
- [ 3 ] 吴宗凡,柳美琳,张绍举,等.红外与微光技术[M].北京:国防工业出版社,1998.
- [ 4 ] 张辉,张建春.热红外隐身技术与人体伪装[J].上海纺织科技,2003,(4):48-50.
- [ 5 ] 李发学,张广平,吴丽莉.相变材料在新型红外伪装服上的应用[J].纺织学报,2003,24(2):79-81.
- [ 6 ] 张玲香.分散/活性迷彩印花工艺探讨[J].印染,2000,(7):21-23.
- [ 7 ] 杜文君,池秀君,祖玮.分散/士林迷彩布砂眼的分析与防止[J].印染,1995,(9):18-19.
- [ 8 ] 贾景文,李东民,李永力.锦棉混纺迷彩布印花工艺[J].印染,2000,(12):15-16.
- [ 9 ] 赵志华.迷彩格织物的开发[J].棉纺织技术,1998,(6):27-29.
- [ 10 ] 张建春,张旭东.红外荧光染料发色机理的探讨[J].红外技术,1992,(5):7-8.
- [ 11 ] 宋心远,沈煜如.新型染整技术[M].北京:中国纺织出版社,1999.
- [ 12 ] 赵维绳,陈彬,汪维凤.还原染料[M].北京:化学工业出版社,1993.
- [ 13 ] 向锋,李心平.ZnO 压敏陶瓷反射光谱的研究[J].西安交通大学学报,2004,(6):641-644.