

化学工业技术革新丛书

活性染料 和 印花涂料

蔣重光 許小初編著

江苏人民出版社

• 內 容 提 要 •

印花涂料是世界上最新的染料技术。现在我国已經制成印花涂料，質量超过美、英、日等国。我国生产的活性染料，質量也超过了英国。这本书介紹了活性染料和印花涂料的发展情况，它們的組成及化学性能，以及它們的应用等，可供印染干部、工人閱讀。

化学工业技术革新丛书

活性染料和印花涂料

蔣重光 許小初編著

*

江苏省书刊出版业营业許可證出〇〇一號

江 苏 人 民 出 版 社 出 版

南 京 湖 南 路 十 一 号

江苏省新华书店发行 江苏新华印刷厂印刷

*

开本 787×1092 1/32 印张 1 1/2 字數 9,000

一九五八年九月第一版

一九五八年九月南京第一印刷

印數 1—5,100

統一書號：T 13100·98

定 价：(5) 五 分

目 录

一、活性染料	1
一、我国生产的活性染料已全面超过英国	1
二、活性染料的組成及其化学性能	4
三、活性染料的染色性能	6
四、結語	8
二、印花涂料	9
一、我国制成的印花涂料压倒美国	9
二、印花涂料的組成及其化学性能	10
三、印花涂料的应用	13
四、顏料色浆的寿命及貯藏	15

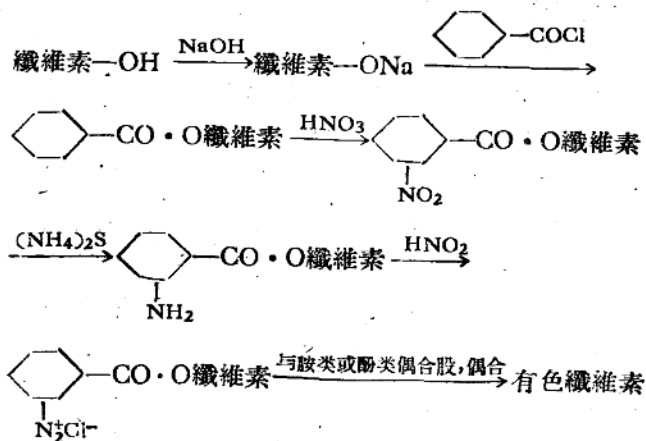
多
已
者
丹
好
絲
价
不
了
等
起
是
着
溶
相

一. 活性染料

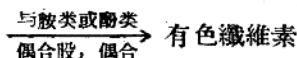
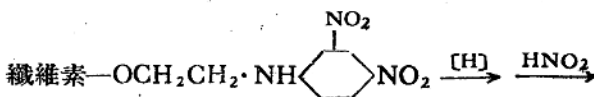
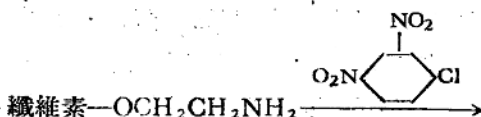
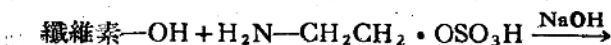
一 我国生产的活性染料 已全面超过英国

1856年英国潘根第一个发明了合成染料，至今已有一百多年，染料的品种逐渐增多；单就英国而言，现有的染料品种，已达1700种左右；但是这些染料的坚牢度大部分都不够高，或者是染色不简便，价格也不够便宜；虽然也有些染料，例如阴丹士林染料、可溶性阴丹士林染料等，对于棉纖維的坚牢度很好，但是价格很贵，并且染色不简便，制造过程也很复杂，对于絲綢、羊毛等纖維，亦不能适用。直接性染料、硫化染料虽然价格便宜，但是水洗、日光、摩擦等牢度都不够理想，鮮艳度亦不够好。近几年来，由于各国化学家们的努力，虽然已经发明了許多新型染料，例如酞菁系染料、分散性染料、阿尔西染料等等，但是坚牢度的问题，一直未能全面地得到解决。归纳起来，坚牢度不好的原因，主要是这些染料和纖維的结合，不是化学性的结合，而是所谓物理性的吸附或者是机械性的附着。直接性染料、酸性染料是物理性吸附的代表者，这些染料溶解在水中以后，成为溶液，与纖維相遇时，染料的分子在水相与纖維之間，作可逆的运动，当在染浴中，加入电解质以

后,染料的分子,吸附于纖維上面,因此这些染色好了的纖維,当再与水或肥皂水相遇时,染料有重新溶解到水中去的趋向,它的水洗牢度势必不好。阴丹士林染料、硫化染料、冰染料等是机械性附着的代表者,它們在纖維上,能够生成不溶于水的顏料,因此水洗牢度增强了很多;但是由于这些染料的分子过大,不能渗透到分子内部,因此仅是机械性的附着于纖維表面,摩擦牢度等也不够良好。染料化学家們,早就渴望着有这样一种染料,就是它能和纖維作化学性的結合,染料和纖維的关系,就不再是物理性的吸附或者是机械性的附着,而是生成了另一种新的化合物,此时水洗、日光、摩擦、汗漬以及其他化学藥品的抵抗如氯等,将能全面地满足要求,这项工作,早在1895年就有人开始研究了,当时得到了帶有紅色和黄色的纖維。反应方程式如下:



此后，又有用以下的方法，得到了有色纖維素：



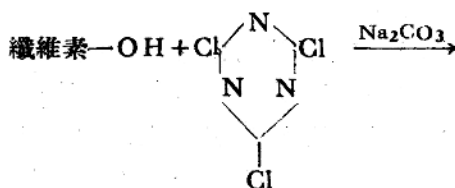
除纖維素纖維以外，如絲綢等，由于在絲朮(Zilroin)蛋白中含有氨基酸，因此重氮化以后，在醋酸钠中，与各种酚类或者胺类等偶合股进行偶合，耐晒、耐洗的坚牢度亦都很好，但是这些事例，几乎都因反应激烈而损伤纖維，或因操作复杂，并在某些过程中，必須使用昂贵的非水溶剂，而所得到的颜色，又仅限于少数几种，故缺乏实用的价值。这个问题，一直到1956年，英国I. C. I. 公司发明了普施安染料(即活性染料)以后，才得以解决。

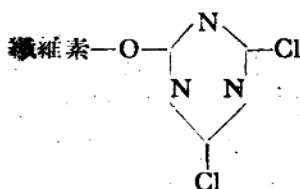
到现在为止，生产活性染料的国家，除英国外，尚有瑞士和西德。因为这项染料，化学性能很活泼，能和各种纖維作化学性的结合，所以我们中国就叫他活性染料，英国叫普施安(Procion)染料，I. C. I. 公司出品，瑞士叫汽巴克隆(Ciba-

cron)染料, Ciba厂出品, 西德叫列茅扎尔 (Remazole)染料, Höchst厂出品。英国现在已有18种。瑞士已有8种, 西德已有6种。我们中国, 现在已经试制成功的, 据不完全统计, 超过了90种, 并且在深色染料方面, 我们又创造性地开拓了酞菁衍生物的领域, 丰富了品种和色彩, 在各项坚牢度方面, 亦已全面地和普施安染料相等, 因此活性染料在各个方面, 已经超过了英国。南京化工厂的职工, 在最近几个月内, 亦已试制成功, 现在将结束实验室内的试制工作, 投入生产。由于活性染料中一种重要中间体, 三氯三聚氰, 过去是由国外进口的, 现在我们决心自己生产。预计活性染料可于第三季度投入生产, 生产的品种, 初步确定的有黄、橙、红、紫、蓝等十种以上。

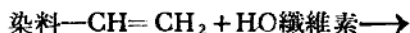
二 活性染料的组成及其化学性能

活性染料是由活性官能基团和染料两个部分组成。在英国, 活性官能团是二氯三聚氰; 染料部分, 主要是酸性单偶氮染料。无论如何, 活性染料是能够通过活性官能团而与纤维作化学性的结合, 因此使染料固着于纤维上面。例如当它和纤维素纤维染色时, 反应如下:

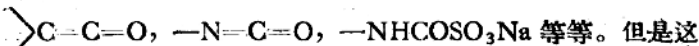
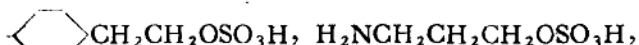




因此，凡是染料中帶有能和纖維上的氫氧基(-OH)或胺基(-NH₂)起化學作用的基團，都是活性基團；三氯三聚氰只是其中的一種；帶有同樣活潑鹵原子團的尚有 -COCl, -NH-COCl, -SO₂Cl 等；帶有活潑乙烯基的染料，亦可用作活性染料，它是按照下列反應方程式進行：



除此以外，可用作活性基團的尚有 H₂NCH₂CH₂OSO₃H, H₂NCH₂CH(OSO₃H)CH₂NH₂ · ½H₂SO₄ · H₂O, HO₃SO-CH₂CH₂NH-CH₂CH₂-NH₂ · HCl,



並不是說，以上所說的這些活性官能基團，都能作為活性染料，因為用作活性染料時，還必須符合這些條件，即官能基團製成染料後，可以長期貯藏不分解，並且在常溫下，在水溶液中，官能團對水的反應必須極小，而對纖維的反應則應盡量加

大,等等。

活性染料的組成,除去活性官能团以外,便是染料。能够作为活性染料的主体的染料,还必须具备下面两个条件:

1. 必須能溶解于水: 因为为了染色簡便,应当能在水溶液中染色; 其次在染色后, 未被結合的染料以及分解了的染料, 可以經過水洗、皂洗除去, 因此染料分子上必須帶有数个磺基, 例如普施安染料, 1 个染料分子就帶有2—3个磺基。

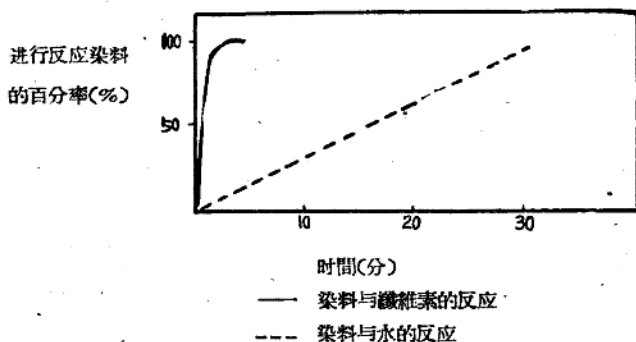
2. 分子量要小, 对纖維的直接性也应小: 这是因为活性染料染色是染料分子首先渗透到纖維的内部以后, 再作化学性的結合; 分子量愈小, 渗透容易, 扩散的速度也愈快; 同时分子量小的染料, 其直接性也愈小(所謂直接性小, 即染料对纖維的附着力小)。因此如果有加水分解生成的染料, 附着于纖維上时, 可經水洗或皂洗除去; 反之, 直接性大的染料, 加水分解以后, 生成的染料(已无活性功能), 其直接性也必大, 附着于纖維上后, 因为不是化学性的結合, 因此堅牢度降低或色調不純等。

三 活性染料的染色性能

現在市場上的活性染料, 有进口的普施安染料、普施安H型染料、汽巴克隆染料及列茅扎尔染料, 还有国产的活性染料。虽然这些染料各个具体的染色方法, 随牌号品种而有不同, 但是染色过程可以归納成为两个阶段: 第一是染料进入纖維的阶段, 第二是纖維与染料发生化学反应的阶段。現在說明如下: 欲使染料进入纖維, 首先要使染料溶解于水, 然后将纖

物放入,再加硫酸鈉或氯化鈉等電解質,讓染料分子擴散到纖維的內部,然後加入鹼類,讓染料與纖維作化學性的結合。此時,染料進入纖維內部的擴散以及與纖維作化學性的結合是主要的;但是,也不能忽視,這時染料與水也發生了水解副反應。一般來說,溫度高,PH值高,水解副反應大。由於不同的染料,PH值、溫度以及染料液中其他物質的存在,可以使染料與纖維的固著率不同;如果這些條件控制得好,原則是讓染料分子吸附在纖維的內外,同時染料的周圍存有多數纖維的烴基或胺基時,反應過程進行得較順利,它的固著率可占全染料的70%以上。

從下面的圖解中,可以清楚地看出:



染料與纖維的反應進行得很快,幾秒鐘的時間反應就完成了;染料與水的反應,水解副反應發生了,進行的速度就要慢得多。

活性染料是屬於陰離子性的,在冷水中極易溶解,可以和

各种阴离子性或非离子性的渗透剂配合，但不能与阳离子性的染料或者阴离子的渗透剂、柔软剂等混合使用。

活性染料可以用于染各种植物纖維，例如棉布、亚麻、苧麻、柞絲等；对于天然絲綢，不独色光鮮艳，并且坚牢度非常好，耐洗程度远胜于酸性染料，可与还原性染料媲美（天然絲用还原性染料染色有很多困难，因天然絲不耐碱）。

对于尼龙及多醯胺纖維顏色光鮮艳、耐光、耐湿性能极高；对于羊毛，严格講来，不能染色，因为在纖維上要生成花斑，但是亦可利用这一性質，染成混色；除此以外，尚适用于混紡的染色。

活性染料对于不具有氢氧基或胺基或者这些基团是封閉性的纖維，概不能染色，例如醋酸纖維及滌綸等。

四 結語

活性染料是近二、三年来发展起来的一类新型染料。这一发明，实现了多年来染料与纖維化学性結合在工业上应用的愿望，在染色工业上开拓了一项新的途径。由于活性染料和纖維能作化学性的結合，所以耐晒、耐洗、耐摩擦等坚牢度都非常优良，但是活性染料还毕竟存在着一些問題，例如价格較一般染料貴，深色的染料，較士林染料还貴，浅色的染料，較直接性、酸性、冰染料等都昂貴，因此还不能广泛地用于各項纖維的染色中。再如，活性染料对于經過树脂加工后的纖維，耐光坚牢度要降低等等，这些問題，今后都必須逐步加以改善。

（蔣重光）

二 印花涂料

一 我国制成的印花涂料压倒美国

染料工业自从阴丹士林染料出现后，曾有一个时期没有新的染料的出现。但是自从1940年美国开始应用人造树脂进行涂料印染后，在染料工业上又出现了一个新的途径。最初由于手感差，不耐搓，所以未能广泛应用。经过十余年的不断改进，在1953年才开始有了成熟的配方，以西德的“阿克拉明”(Acramine)为最佳。

涂料印染是利用人造树脂的薄膜将颜料固着在织物上，其特点为：

一、印染时轮廓很清楚，比阴丹士林、纳夫妥等染料为佳；尤其适宜于较新的照相雕刻印花。

二、色泽鲜艳。在耐光、抗湿上有着优良的坚牢性能。

三、加工工序简便，在直接应用时只要汽蒸或烘干或吃碱法后处理，因此节省了很多工艺工序，节约了印染厂的投资费用。

四、使用范围较广，不但适宜棉的印染，而且可用于各种人造纤维及丝织品的印染。

五、可与阴丹士林、纳夫妥等染料同时应用。

六、成本低，比阴丹士林染料价廉（以目前外貨价格对比）。

由于涂料印染具有独特的优点，故有着广阔的发展前途。在社会主义国家中，苏联已开始大规模应用。在资本主义国家中，美国有五家厂进行商品出售，西德有三家，日本有五家，英国有一家，瑞士有一家。从资料上看到，美国近年来在棉的印花上已有75%是采用涂料印花的。

我国自从1956年秋由西德进口印花涂料，在各印染厂使用后都认为非常满意，乐于采用。在大跃进的形势下，经过沈阳化工研究院和南京化工厂合作已于本年六月下旬试制成功，根据鉴定，第一批样品的日晒牢度已达到8级，比活性染料(4—6级)几乎高出100%，水洗、皂煮和汗渍都达到5级，和最好的活性染料一样，摩擦牢度也高达4级，质量比美国、英国、日本制造的还好，和世界名牌货——西德的阿克拉明不相上下。随着我国塑料工业的不断发展，肯定地，印花涂料一定会很快地发展起来，并且生产出更多更好的印花涂料供应市场，满足人民需要。

二 印花涂料的组成及其化学性能

印花涂料分成二部分，一是颜料部分，一是树脂部分。

1. 颜料部分

所用颜料可为无机颜料或有机颜料，但是适合于涂料印染的颜料须具备以下各项基本条件：

一、这些颜料不但不溶于水，更应不溶于干洗的溶剂，如

乙醇、三氯乙烯、多氯乙烯、四氯化碳等。并須对酸、碱、氯、皂煮、汗漬、过氧化物、烟霧、日晒等具有良好的抵抗性。

二、色泽鮮明。

三、顆粒要細且勻。顏料的分子应在 $0.1—1.0\mu$ 之間，細度在 $0.2—0.5\mu$ 有着最高的染色值。

四、对固着时的高溫处理(棉纖維为 $130—140^{\circ}\text{C}$ ，人造纖維为 $160—180^{\circ}\text{C}$)，顏料要不发生分解及变色。

五、比重不可过大。

一般的顏料需經過胶体磨研磨，同时在磨时須加入扩散剂、乳化剂等，使其不再聚合。

涂料印染中所采用的顏料：黄——橙色，可用无机顏料(比重大，着色力小，所以不大使用)及偶氧系染料。蓝——綠色，可采用酞菁系顏料。紫、棕色，可采用阴丹士林系染料。黑色采用碳黑。这些顏料制造已不大困难，且大部分已生产或即将生产，所以主要問題是解决細粉的問題。

2. 树脂部分

树脂的官能团应不与顏料起反应而与纖維的官能团起作用。施用到織物上的树脂，应具备下列基本条件：

一、顏料用树脂印染后須有坚实的固着力。

二、树脂应为无色透明、无泛色現象。

三、树脂对纖維不应有脆化、发生强烈变化等現象。

四、固着在布上須不能洗去。

五、手感好、軟。

六、树脂溶液应稳定性高。

七、树脂印染后，聚合条件应简单，对工艺要求也需简单。

八、树脂成膜后需耐煮及有极高的抗摩强度。

适合于作为固着颜料用的树脂主要有以下数种类型：

一、苯酚—甲醛树脂。

二、脲素—甲醛树脂。

三、三聚氰胺—甲醛树脂。

四、醇酸树脂。

五、乙烯、丙烯酸及苯乙烯树脂。

六、合成橡胶树脂。

七、多聚脲素和多聚脲脂树脂。

作为颜料接合剂并不是单用一种树脂，而是几个树脂配合着用的。

接合剂是依靠加成聚合作用或者缩合聚合作用使其单一分子連結成为巨大分子而产生連續薄膜的。

接合剂是以不同的表面吸力連結到纖維上的，而这些吸力又因为纖維的不同化学特性而使联結有不同的效能。是由以下各种吸力組合起来的：

一、印浆的表面张力：

这表面张力影响纖維的吸湿性能，因此印浆得以透入纖維。

二、毛细管作用：

是纖維的表面积电荷以及化学特性的作用。

三、颜料和接合剂上的电荷：

这电荷不仅是正常的离子电荷，也包括由于颜料或者接合剂的分子之间的异极性而引起的两极性的影响。

三 印花涂料的应用

印花涂料的使用范围极广，可用于染色、直接印花、防染印花、特殊印花等。兹列举于后：

1. 染色

以用浸染染色法为适宜。但所用树脂量多，手感差，故一般不用来染色。。

2. 直接印花

工艺过程：

白布→印花→汽蒸(或碱固)→整幅

颜料用量最省，且不需要任何湿后处理，故特别适宜。

3. 与其他染料一同印花

需保证染料对于颜料印浆中的助剂没有敏感性。

一、与还原染料同印。

工艺过程：

白布→印花→汽蒸→水洗→皂煮→整理

由于印花涂料在还原染料汽蒸还原时已经固着了，所以后处理可以完全与一般的还原性染料印花的后处理相同。

二、与纳夫妥染料同印：

工艺过程：

白布→打底→印花→皂洗→整幅

由于印花涂料受到碱的作用在烘干时已基本固着，所以

只需用一般納夫妥染料印花法即可，用不到特殊的工艺条件。

4. 防染印花

由于印花涂料是用树脂护膜固着的，所以先天上便具有防染的有利条件，再加上物理性的防染剂，便能充分防染。可用于深色防染，但須慎重选择接合剂和防染剂。

一、苯胺黑防染：

工艺过程：

白布→印花→面軋→蒸化→氧化→皂洗
→整理

由于印花涂料在蒸化中已能初步固着，所以后处理只要用正常的苯胺黑后处理法即可。

二、凡拉明防染：

工艺过程：

白布→打底→印花→显色→皂洗→整理

所用后处理法与用培司防染凡拉明的相同，即用重亚硫酸鈉后处理及皂洗，此时印花涂料已因布上的碱剂使之固着。

三、納夫妥防染：

工艺过程：

白布→打底→印花→显色→皂洗→整理

一般凡是重氮化后的溶液清澈的，色泽浅淡的能适用。所应用的防染主剂是氯化亚錫。

其他尚适用于篩框印花、毛面印花、噴霧印花等。

涂料印花的使用方法非常簡便，仅需将所用的树脂、乳化剂，保护胶体打成一混浆，在印花前再加入顏料浆及接触剂，