

纺织工业技术参考资料

还原染料悬浮体染色

还原染料悬浮体染色

还原染料的脆损性和耐光坚牢度

9

纺织工业出版社

还原染料悬浮体染色

上海市紡織工業局供銷局編

*

紡織工業出版社出版

(北京東長安街紡織工業部內)

北京市書刊出版業營業許可證出字第16號

五十年代印刷廠印刷·新華書店發行

*

787×1092 1/32 開本·1⁶/₃₂ 印張·24千字

1959年4月初版

1959年4月北京第1次印刷·印數1~3000

定價(9) 0.15元

出版者的話

在党的鼓足干劲、力争上游、多快好省地建设社会主义的总路线的鼓舞下，全国纺织工业正以万马奔腾的姿态飞跃地前进，广大的纺织职工破除了迷信，树立了敢想、敢说、敢干的共产主义风格，使纺织工业跃进再跃进。为了配合技术革命和文化革命并及时交流各地的技术革新经验，特将这方面的丰富资料汇编成技术参考资料，陆续出版，以应广大纺织职工的需要。

还原染料悬浮体染色

前 言

苏联И. И. 維克托罗夫教授曾說過，悬浮体染色法的主要精神是，染料未經溶解，仅机械地磨細，借化学扩散剂的帮助，并不与被染物發生亲和力而深深地滲透入織物內部，經化学处理或汽蒸后，才能固着染色。可見微細的染料微粒是构成染料深入織物內層的必要条件。还原染料經用鹼性保險粉溶液还原后，由于染料的隱色盐亲和力过强，因而在上染时極易造成条花、白芯子、摩擦牢度低等疵病。为了克服这一缺点，进一步提高質量和劳动生产率，上海、天津等地各厂采用悬浮体軋染士林已取得了一定的成就，其主要关键即在于高度扩散性能的染料在染液中必須保持合質均等的悬浮状态，染料粒子要求極为微細（粒子大小应在 $1 \sim 5 \mu$ 範圍之內）。这样才不致沉淀析出，能为織物所吸附，深入而牢固地固着在纖維上。

在国外，所謂 Colloisol, Superfine, Supra-pdr, p.f.f.d Type 8059 等商品，系專供悬浮体染色特制的高度扩散染料，制造时除采用效力較高的胶体研磨机进行研磨使成極細的染料微粒外，还需要加用适当的化学助剂。例如在胶体研磨机中不加任何助剂仅用水磨时，染料粒子極粗，不能达到最低的要求；用紅油則造成大量泡沫自磨機溢出；加用印染胶研磨所得的，細度虽可勉强使用，但放置 20 小时以上即有粗粒析出，无法再用；如用甘油、酒精研磨，而酒精易破坏胶体状态，也是不很妥当的办法。

一般制造特別細粉要經過三道步骤：（一）染料的純化；

(二)制成普通細粉；(三)制成特別細粉。如果准备工作做得不好，粉末的細度仍旧不会符合要求的。一般說来，原系12~15微米的士林藍 RSN 10%染料漿，加木質素磺酸鈉为扩散剂，仅需經6次循环研磨，其細度即可达到2微米左右。茲将制造特別細粉的有关資料介紹如下：

由有机溶剂析出的染料結晶，如直接使用，則印染成品的質量必然很差，已如上文所述。还原染料由于它的高分子量和在有机溶剂中溶解度很小，不易制得化学純的規格，其中有少数染料有熔点，但大都在高溫即行分解，因此不易測定染料的純度。

染料精制的几种形式

1. 硫酸处理法——把染料溶入濃硫酸，再注入水中，使它重行析出为粉末。

2. 还原氧化法——把染料还原为隱色盐的溶液，加入扩散剂，再氧化析出染料細粉。

3. 氧化法——使用次氯酸鈉、紅矾的溶液把染料中杂质氧化除去。

4. 溶剂法——使用高沸点的有机溶剂，如硝基苯、邻二甲苯、三氯化苯、酚、甲酚，邻氯苯酚，喹啉等有机溶剂把染料結晶精制；或用少量溶剂迴流片刻后，把少量分子量小而溶解度大的杂质洗滌除去。此法必须具备适当的保温热濾設備和安全防护装置。

实例1：阴丹士林藍 RSN 和阴丹士林鮮艳藍 R 染料精制法。

氢氧化鉀 670 分，氢氧化鈉 270 分、水 3~4 分加热熔融后的混合物，置鍍鋼制反应釜中，加入无水醋酸鈉 220 分，抽去空气，吹入氮气(0.1 气压)。加热至 180°C，徐徐加入 β

胺基蒽醌細粉 500 分 (20 分鐘內加畢)。將硝酸鈉 90 分、重
氧化鉀 40 分、氫氧化鈉 20 分的混和物，在 2~3 小時內加
入，溫度應保持在 $200^{\circ}\sim 225^{\circ}\text{C}$ 左右，反應即告完畢。用泵把
反應物打入 13000 分水中，冷卻至 $45^{\circ}\sim 48^{\circ}\text{C}$ ，用 750 分 15%
低亞硫酸鈉液還原，二小時後藍蒽醌的隱色鹽即告析出。藍蒽
醌在鹼性熔融物中同時也生成少量性質相似而色澤帶藍灰及灰
綠色的雜質，這種雜質妨害染料的藍色色調，須用純化法除
去。精制辦法是先還原為隱色鹽使其結晶析出。過濾的濾塊和
水調勻，充分氧化，酸洗中和後，加入 Tamol NNO 擴散劑，
在滾筒機上干燥，拼入純鹼及磷酸化二鈉粉碎，即得陰丹士林
藍 PSN。

如果把這染料溶解入 40°C 時 96% 濃硫酸和 20% 烟酸的混
合液中，並加入 74% 硫酸使硫酸濃度降低至 92%，則極純粹的
藍蒽醌即行析出。這種產品顏色非常鮮艷，稱為陰丹士林鮮艷
藍 R。

由此，我們知道 RSN 的色光如帶藍灰或灰綠色是品質不
純的特征，鮮艷藍 R 與 RSN 是一樣東西，不過是質量更純
的產品。

实例2: 陰丹士林鮮艷綠 B 和 FFB 染料精制法。

苯駢蒽醌 200 分，氫氧化鉀 500 分，無水醋酸鈉 60 分，懸
浮於 385 分異丁醇中，在 112°C 加熱 1~4 小時後，用 1000 分
水稀釋，溶液分為二層。分取上層液用 12% 次亞氯酸鈉 80 分
及水 600 分在 50°C 氧化，水蒸汽蒸餾除去異丁醇，即得聯苯
駢蒽醌；收率為 82%。將聯苯駢蒽醌 150 分溶入 96% 硫酸 4000
分及水 560 分中，用 192 分沉淀錳粉在 $25^{\circ}\sim 30^{\circ}\text{C}$ 氧化 4 小
時，傾入重亞硫酸鈉液中，煮沸，則得約理論量的 1, 6, 1, 7
二羥紫蒽醌。150 分二羥紫蒽醌在 2370 分三氯化苯中，以 245 分

对甲苯磺酸甲酯行甲基化，加入无水碳酸钾 180 分，在 210°C 加热四小时，冷却至 150°C ，真空蒸干，即得产品称阴丹士林鲜艳绿 B。如以三氯化苯液在 150°C 时热能并以热液洗涤，则得 144 分质量更纯的产品称阴丹士林鲜艳绿 FFB。上项染料再用硫酸法处理为粉末。

由此，我們知道士林鲜艳绿 B 和 FFB 是一样东西，不过 FFB 是经溶剂精制而质量更纯的产品。

普通细粉的加工

经精制后的染料粉末，可用氧化法（次氯酸钠或红矾液）在 $90^{\circ}\sim 95^{\circ}\text{C}$ 猛力搅拌一、二小时以增进其鲜艳度，然后过滤。不论在烘燥机上干燥或空气、真空中阴干，粉末的细度都不及湿的好。在工业上，把染料加工成细粉时，不仅保证它的使用，还要规定一定的力份和色光。在国外，一般都制成浆状的商品（以 10% 为常，20% 以上的叫双倍浆），但由于运输等种种关系，也有干的细粉。这在我们使用部门就可以省却这项手续，而直接制成浆状的细粉应用。普通细粉的粉末度，一般在 200~300 Mesh 左右（12~15 微米），它的制法与纯化法相同，不过加以若干修正。如在浓硫酸中加入 0.2% 亚硝酸钠，把染料溶解后，注入水中，再加少量的亚硝酸盐，在 90°C 搅拌一、二小时。或将染料溶入硫酸后，喷成细雾和纯碱性或沸水相接触，发生二氧化碳，急剧振动生成极微细的染料粉末。

染料经还原后，加入扩散剂再氧化的办法，亦是经常采用的。有一种特殊的细粉，它有 85~90% 的扩散力，在水中或印浆中能完全成胶体分散状态，系用染料的隐色基硫酸酯溶液加入保护胶体后氧化而得（见图 1）。

特別細粉的加工

染料經与适量的扩散剂如 Tamol NNO (扩散剂 HΦ)、N-苯基(代)甘氨酸鈉、乙基氫硫酸、β-乙氧基乙基氫硫酸、木質素磺酸(即 Dekol N)及烷基萘磺酸与三乙醇胺的混合物(Eulysine), 溶剂如多元醇及其醚类和酯类, 抗凝剂(Deflocculating)及保护胶体如鞣酸、糊精、硅酸鈉、果胶、纖維素衍生物, 在胶体研磨机中磨細的染料漿, 以水稀釋, 通过高速离心机分离染料(母液留作下次制备漿液用), 再通过300μ眼篩, 最后噴霧干燥即得。这样制得的特別細粉, 因含有定量的扩散剂, 有延迟上染的作用, 特別适宜于染色, 就叫染色用特別細粉。

如作印花用的染料細粉, 則除加入溶剂、抗凝剂及保护胶体以外, 为了提高染料色效, 促进蒸发时的还原作用, 改善染料的溶解性, 防止染料隱色盐析出造成拖漿、嵌花筒等疵病, 还要加入助溶剂(hydrotropic)及催化剂(导氫剂 hydrogen transferring)如苯甲酸鈉、苄胺基苯磺酸鈉(溶解盐)、羥基磷酸酯、羥基硫酸酯、硫代甘醇酸、苄基或羥基(代)苯二甲酸盐(对汽巴棕 G、汽巴能藍 3 G 及士林金桔 G 有效)、邻苯甲羧基(代)苯甲酸、氨基碳酸酯、邻羥苄醇、多次乙基多胺类(对士林藍有效)及羥基蒽醌等物。胶体研磨后过篩即得。这种染料細粉, 因含有定量的增色剂(booster), 特別适宜于印花, 就叫印花用特別細粉(見圖 2)。

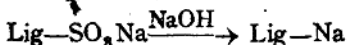
制造特別細粉的助剂

1. 溶剂 乙二醇、甘油、多元醇的醚类和酯类, 如一縮二乙二醇、硫代一縮二乙二醇 (Glycine A), 卡別吐尔

$\left(\text{O} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \end{array} \right)$, 賽璐苏夫 $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} \right)$ 等等, 亦有

与三乙醇胺同用。上項溶剂以甘油最为常用(目前缺貨, 可以液状葡萄糖代用)。此类助剂除作溶剂外, 因其具有吸湿性, 並可用以防止干燥及結冻。

2. 木質素磺酸 (亞硫酸木漿廢液) 即 Dekol N, 是造紙工业副产品, 造紙厂棄去的黑液濃縮为木糖漿, 內含有定量的木質素鈉。木質素磺酸是有強力扩散作用的保护胶体, 能防止鈣皂的凝固, 增加浸透和勻染, 有延迟上色的效果(对苯醌系还原染料特別有效)。从黑液加酸析出木質素, 再以重亞硫酸鈉处理得木質素磺酸鈉, 它在鹼性状态下, 仍轉化木質素鈉。



本品与溶剂同用于制备染色用特別細粉。

3. 甲醛縮合物 水溶性的脲醛、脲醇(对士林藍 GCD、士林青連 2R 有效)縮合物間有应用。其中以二磺二萘基甲炔的鈉盐(Tamol NNO, 扩散剂HΦ)扩散效果最好, 应用甚广, 系由甲醛、萘借發烟硫酸接触下的縮合物, 制法与拉开粉同。本品用于制备染色用特別細粉。

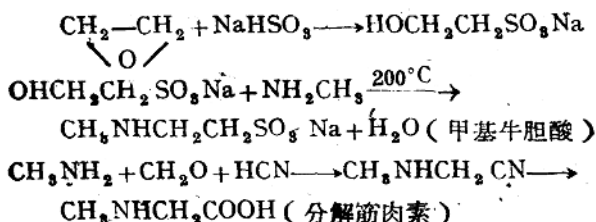
4. 助溶剂 苯甲酸、水楊酸、苯磺酸、环烷酸、松香酸、硫酸氢乙酯、異丁酸、戊酸、羊油酸、羊脂酸、噻吩酸、呋喃酸、苦杏仁酸、肉桂酸及其鈉盐、脲(对士林棕 RRD、士林灰 3B 有效)、硫脲、优洛託品、二甲胺基間苯磺酸(对汽巴橙有效)、二甲胺基对苯磺酸、对甲苯磺酸、苄胺基苯磺酸、萘磺酸、煤馏油酚甲酸、氯(代)水楊酸、間乙氨基苯磺酸、四氫化萘一乙一磺酸的鈉盐等等。

上項助溶剂, 以苄胺基苯磺酸鈉(溶解盐)最为常用。

本品用于制备印花用特别细粉。

5. 催化剂 导氢剂中最为常用者系葱醌及其衍生物；羟基葱醌如26, 27二羟基葱醌、银盐、葱醌-2-硫醇、硫氯化葱醌甲醚氮等等。应用时亦可用低亚硫酸钠还原后渗入印浆。

6. 蛋白质分解物、胍及其盐类 蛋白质的分解物如 Lysalbinic, Protolbinic 等胍基酸（对士林蓝 GCD、汽巴棕 G 有效）、胆碱、苾蓿碱、分解筋肉素、甲基牛胆酸、甲基葡萄糖胺等等，由于它的扩散性、吸水性和安定性，有用于制备染料细粉，其中后面三种是制备拉拔多勤不可缺少的原料。根据 A. J. Shirton, J. Am. Oil. Chem. 31, 579 (1954)，它的最新合成法如下：



葡萄糖胺类（对士林青莲 2R 及士林蓝 RSN 有效）可以水解甲壳质的甲壳糖胺为代表。此外大豆磷脂素吡啶的季胺盐（如 Tetracarnite）及吡啶苾蓿碱的磺酸盐（对士林蓝 RSN 作印花特别有效），有用于制造印花用染料细粉。

7. 磺胺、噻唑及苯腈咪唑类磺胺（Sulfonamide）、羟基苯磺胺、二苯基磺酰亚胺、对甲苯磺胺（糖精厂副产品）、硫醇基（代）苯腈噻唑等等，苯腈咪唑的磺酸盐有强力匀染和浸透性，国外的产品叫 Albatex PO。

8. 有机硼酸和磷酸酯类 甘油硼酸酯，国外叫 Liovatine FL（对士林金桔 G 有效），有机磷酸酯如 TBP、TPP、TCP、TIBP

等，主要用作消沫剂。无机盐类以焦磷酸鈉作染料填充剂用。

9. 纖維素衍生物 如甲基纖維素、纖維素甘醇酸鈉、纖維素經基醚（即 Tylose、Cellocel、Colloresin 等商品）間有应用。

10. 其他雜类 如磺化苯甲醛、磺化松香油、精制紅油、石油磺酸酯（Printogen）、經基磺酸酯（Tespil）、油醯氯与胺基酸的縮合物（Lamepon），重金屬盐如硫酸鉄、硫酸銅、硫酸鋅等等。

处方：

1. G.P. 626, 811; 626, 812; 染料30%，溶盐15%，甘油40%，水25%，胶体研磨。

2. G.P. 626, 813; 染料20分，扩散剂 HΦ 20 分，甘油40分，硫酸鉄 2 分，水20分，胶体研磨。

3. U.S.P. 1,835, 926; F.P. 681; 566; G.P. 570,583; 染料50分，脲160分，木質素磷酸鈉30分，甘油9分，水适量，胶体研磨。

4. F.P. 795, 683; 染料20分，甘油5分，吡啶的季胺盐4分，水适量，胶体研磨。

5. U.S.P. 1, 970, 644; B.P. 349, 995; S.P. 154, 478; F.P. 727, 605; G.P. 626, 862; 經基萘醌40分，甘油80分，水300分，氨水80分，保險粉16分，蒸濃至25%含固量之溶液60分，染料60分，甘油120分，水60分共混合后在胶体研磨机中磨細。

6. I.G. Suprafix, 染料10分，甘油30分，溶盐10分，硫酸鉄2.5分，6.5%龙胶浆10分，胶体研磨。

荳蔻染料染色用調劑配方一覽表

品 名	染 料 成 分	擴散劑 H ₂ O (=Ta- mel)	木質素 磺酸鈉 (=De- kol)	純 元 明 粉	拉 開 粉	石 蠟 油	其 他
士 林 上 膏 PSHB	士林藍 RSN60% } 士林上膏 BO28% } 67 士林元 BB12% } (即士林綠B, 二硝基 染基醌)	17		11	4	1	
士林鮮海青藍 RR	60	30		5	4	1	
士林深藍 BC	45	22			4	1	磷酸二鈉 28
(另一处方,專 為深銷我國 之用)	BCS 30	15			4	1	磷酸二鈉 50
士林藍 GCD	49.8	40.2		5	4	1	
士林藍 GPZ 400:100	士林藍RS 7.8		1.5				糖 88.3 糊精 2.2 環己醇0.5
士林藍 RS	40	45		3	4	1	磷酸二鈉 7
士林棕 NG	40	50		5	4	1	
士林紅棕 R	40	48		7	4	1	
士林灰 334	60	30		5	4	1	
士林灰 RRH	士林藍 GCD46% } 士林棕 RRT24% } 40 士林紫 FFB19% } 士林黃 G 11% }		42	13	4	1	
士林藏藍 T	40	42		13	4	1	
士林藏藍綠 B	60	30		5	4	1	

还原染料印花用糊粉配方一覽表

品 名	染 料 成 分	扩散 剂 H ϕ	木质 素磺 酸钠	純 碱	元 明 粉	拉 开 粉	石 蜡 油	其 他
士林藍3GF	40	16		13		4	1	糊精22, 2:6二 羧基萘酸4(惠 黃酸)
士林藍綠 FFB	36			11		4	1	異己一庚烷磺 酸鈉18, 聚丙烯 酸鈉10, 糊 精8, 溶解鹽 B8, 惠黃酸4
士林藍綠 B	士林藍綠 B 93% } 士林湖藍 G 7% } 23		9	14		4	1	異己一庚烷磺 酸鈉25, 糊精 9, 聚丙烯酸鈉 9, 磺基(代) 未斷噻唑4, 惠 黃酸2
士林藍綠 GG	23		9	14		4	1	同 上
士林藍綠4G (老粉, 脆化)	士林藍綠 GG49% } 亞士林黃 8G51% } 23		9	14		4	1	同 上
士林藍綠4G (新粉, 不脆 化)	士林藍綠FFB54% } 亞士林黃GCC46% } 23		9	14		4	1	同 上
士林鮮 桃紅 R	30 33							糊精3
士林印花 桔黃 GO	士林金橙G50 9			1		4	1	糖 17, 糊精 13.5, 2:6萘醌 二磺酸4.5
亞士林黃 GC	40			8		4	1	異己一庚烷磺 酸鈉16, 糊精 15, 聚丙烯酸 鈉10, 惠黃酸6
亞士林紅 8B	30		16					糖37, 糊精15, 環己醇2

注：異己一庚烷磺酸鈉=異己與庚烷磺酸鈉的混合物。聚丙烯酸鈉=Viscol
S Na 亦名 "Latekol".

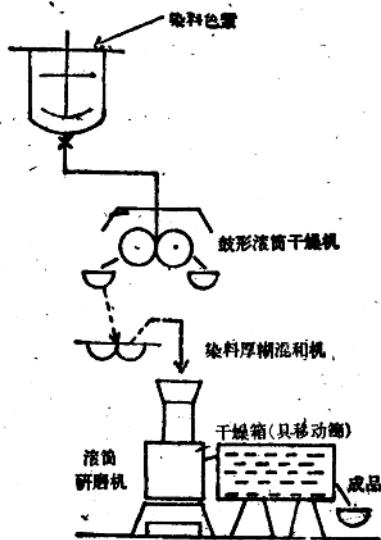


圖 1 普通細粉加工流程圖

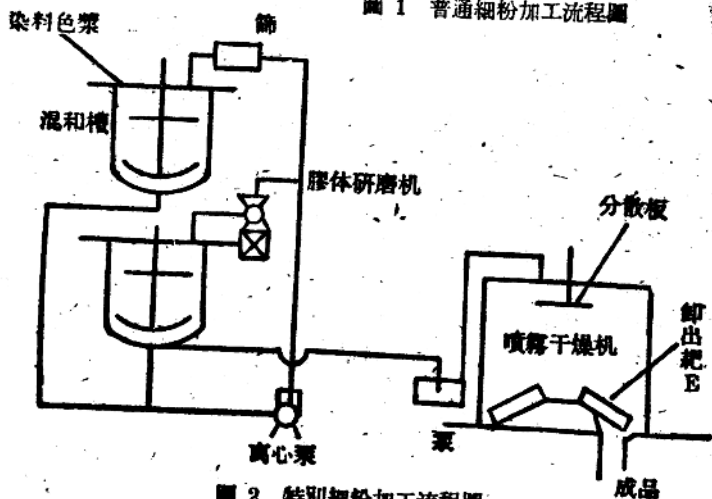


圖 2 特別細粉加工流程圖

附 录

二种新式研磨机

一、喷射磨粉机

喷射磨粉机能保证近似理论上的磨碎程度，用这种磨粉机磨粉，消耗电力太大，现经改进，电力消耗已大大减少。

喷射磨粉机的构造如图1，在平圆筒磨仓周围装有几只正切喷嘴，气体或蒸汽以接近音速或大于音速的速度经喷嘴流入，磨料借喷射器喷入磨仓。

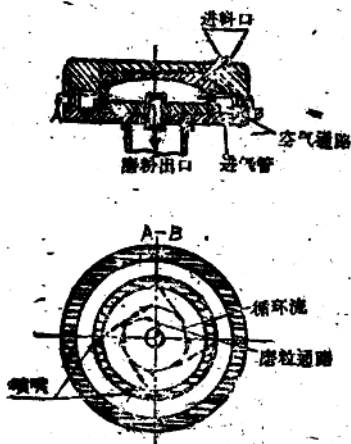


图1 喷射磨粉机示意图

磨碎工作是靠气流分裂作用和冲撞磨粒来完成，气流沿螺旋线流向中心卸料孔。这时，磨料受到两种力的作用，即与磨粒直径立方成正比的离心力和与磨粒直径平方成正比的湍流压力。如果磨粒直径大于规定值时，便会把磨粒抛到磨仓四周磨碎，然后靠湍流把它吸入卸料孔。

试验指出，研磨时磨粒的形状基本上仍保持不变，

如果研磨的是片状磨粒，那末所得的磨品还是片状的。

由于这种研磨机的构造特殊，所以在研磨过程中一般不要磨料。磨仓壁的磨损不大，与研磨同时还进行如下几道工作：热空气烘焙，磨粒面上涂粉，混和各种磨料（其中有各种

不同的比重)；馏分，因为磨出来的磨粒大小可能呈塔輪形变化；起化学反应。

在顏料生产中采用喷射磨粉机，可以改变顏料的理化性質。例如，如果改小顏料粒子的尺寸，就会大大提高顏料的遮盖性能；粒子磨到小于 1μ 时，它的顏色就会显得更加深，磨碎后粉末的重量仅及原重量的 $1/1.3$ 到 $1/1.5$ ；但吸油容量的变化却不大。如果是多孔顏料（由于蒸汽的破坏），那末吸油容量会减少，細鏈狀顏料的复盖層干得較快，且表面平滑有光泽，这种表面的抗腐蝕和抗風化的稳定性很高。

用喷射磨粉机（磨倉直徑 200 公厘，高度 40 公厘）碾磨各种磨料时的生产率如下：

磨 料	生产率(公斤/小时)	磨 粒 尺 寸 (μ)	
		磨 前	磨 后
鉛丹 (紅丹)	140	70~150	1~10
赤鐵粉	90	1~10	1~3
鉛黃	105	40~150	1~10
云母赤鐵粉	180	300~1000	1~15
紅色氧化鐵	155	40~150	1~5
玻璃粉	120	100~300	1~10
酪素	40	100~500	1~6
針銀白	150	30~60	1~3
米洛里蘭(Милориголубой)	180	40~200	1~5
銀合金“萊茵”	115	100~300	1~8
碳黑	90	20~40	1~3
金剛砂	134	100~250	1~8
磷	118	100~200	1~5
暗藍鈷藍	110	100~300	1~8
二氧化鈦 (钛白粉)	150	1~8	1~3

用喷射磨粉机工作时，顏料毋須与粘合剂一起碾磨，所以在磨粉第二阶段只要合理地加于粘合剂。因此这就大大地提高了生产率。磨粉第二阶段是在快速金剛砂輪磨粉机上进行，这种磨粉机的工作原理，是使混合磨料在一个固定砂輪和一个快速旋轉砂輪之間的狹縫中通过（圖 2），通过时顏料就磨碎了，并能保証混和得很好。

圖 3 所示，是用各种不同类型磨粉机生产 3 μ 顏料时的电力和時間消耗比較，最好的办法是喷射磨粉机和金剛砂輪磨粉机并用，那末 1 公斤顏料的电力消耗只需約 0.125 仟瓦小时。

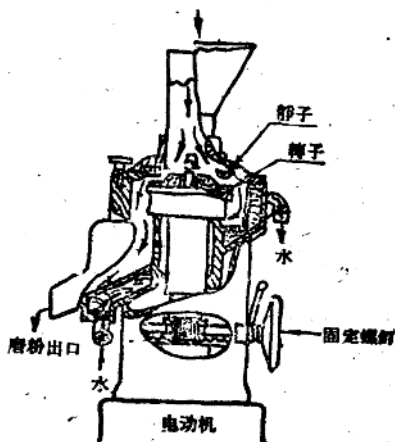


圖 2 金剛砂碾磨机剖面圖

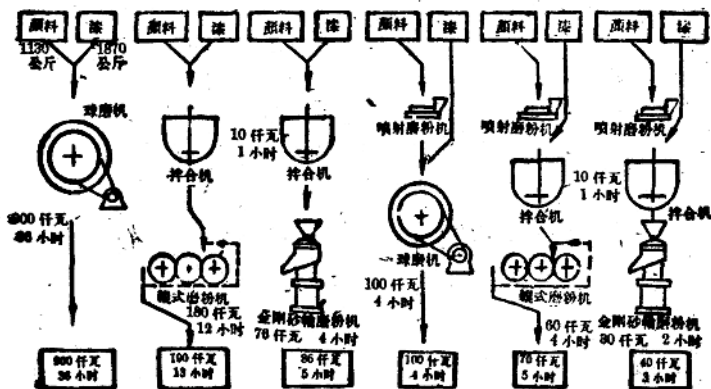


圖 3 磨粉时所耗的电力和時間