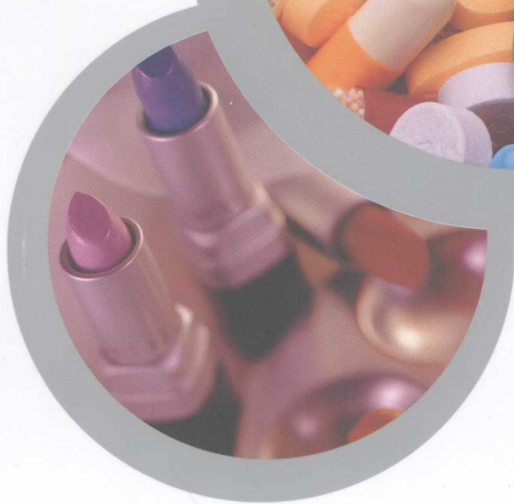
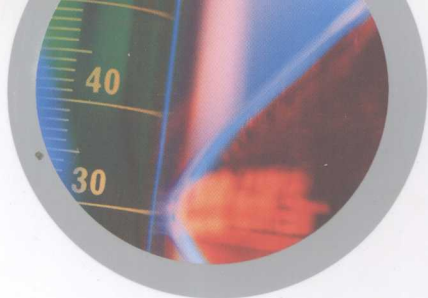




环保色料与应用

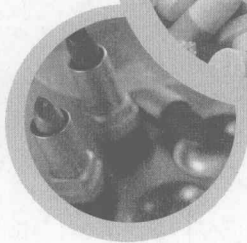
HUANBAO SELIAO YU YINGYONG

董川 双少敏 卫艳丽 等编著

- 本书首次提出了环保色料的理念
- 详细介绍并探讨了各种环保色料的产生机理、特征及应用
- 详细阐述了各种环保色料的分析方法、检测标准、研究现状和行业应用
- 提供了国际禁用色料名单，色料常用性能的分析方法及环保色料行业标准
- 展望了高科技手段在环保色料研究中的应用及其在未来的发展趋势
- 本书对化妆品制造、纺织印染、印刷制版、食品包装行业和化学化工、高分子化学等研究、开发具有重要参考价值



化学工业出版社



化学工业出版社

100

· 北 京 ·



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书首先对色料进行了概述,通过对色料的研究现状及发展趋势进行分析,首次提出了环保色料的理念,详细介绍了各种环保色料,其中包括高分子环保色料、荧光型环保色料、天然植物色素、新型环保可降解色料等,探讨了它们的产生机理、特征及在各自领域的应用。同时,对环保色料的分析方法、检测标准、研究现状及应用等进行详细阐述,提供了国际禁用色料名单、色料常用性能的分析方法及环保色料行业标准;展望了高科技手段在环保色料研究中的应用及其在未来的发展趋势,对新型环保色料的研究和开发具有一定参考价值。

本书可供化学化工、环境科学、高分子化学、化妆品制造业、纺织印染业、印刷制版业及食品包装行业等领域专业人员参考,还可作为材料化学相关专业研究生、高年级本科生的教学参考书。

和色染料应用

图书在版编目(CIP)数据

环保色料与应用/董川,双少敏,卫艳丽等编著. —北京:化学工业出版社,2009.1
ISBN 978-7-122-04278-1

I. 环… II. ①董…②双…③卫… III. 染料-无污染工艺 IV. TQ610.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 188546 号

责任编辑:朱 彤

文字编辑:王 琪

责任校对:蒋 宇

装帧设计:关 飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装:化学工业出版社印刷厂

787mm×1092mm 1/16 印张 15¼ 字数 568 千字 2009 年 3 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:39.00 元

版权所有 违者必究

前言

人类使用色料有悠久历史,从最初为生存需要、为适应环境便于伪装,直至今天广泛用于食品、医药、化妆品、印刷油墨等行业,色料在人们生活中扮演着越来越重要的角色。合成染料由于使用方便、染色均匀等在很多领域都替代了天然色素。随着人们对健康和生活质量的要求越来越高,合成染料的致癌、致过敏性等健康与环境问题,已日益引起人们的关注,环保色料的概念便应运而生。总之,开展环保色料的研究对环境保护、人体健康以及化学和材料学科的发展有重要意义。

据有关市场报告显示,我国的服装、玩具出口占世界市场的六成以上,这些领域都涉及色料的广泛应用。虽然我国已成为色料大国,但还不是色料强国,所使用的色料新品种数量缺乏,技术落后。在与发达国家进行这方面的贸易活动中,常常遇到贸易壁垒的限制,影响了我国服装、玩具等相关产品的出口。本书编写目的就是为了普及环保色料的概念,适应可持续发展的要求,推动环保色料的研究、生产和发展。

本书简明扼要地介绍了环保色料研究及其应用的最新成果和进展,特别是编入了作者所在的课题组近几年关于环保色料研究的部分成果。全书共分9章,主要介绍了环保色料的发展、分类、分析方法及应用研究,重点介绍了高分子环保色料、荧光型环保色料、天然植物色素及光化学诱导可降解色料的研发工作。其中,第1、8章及附录由宋胜梅博士编写;第2、9章由刘巧玲博士编写;第3章由赵晓红副教授编写;第4章由李俊芬博士编写;第5、7章由卫艳丽博士编写;第6章由双少敏教授编写。全书由董川教授负责统一编排策划和组织指导。

由于作者在环保色料研究领域的经验有限,书中难免会存在疏漏之处,特别是环保色料研究所涉及的领域非常广泛,本书只能着重介绍有限的几种类型环保色料的制备及其相关知识,敬请广大读者见谅。

最后,还要感谢课题组全体教师和研究生多年来在环保色料的研究方面做出的坚持不懈的努力,感谢国家自然科学基金委员会等单位对我们开展环保色料研究工作给予的支持和帮助。

编著者

2008年10月

目 录

第1章 色料概述	1	2.4.5 环保型硫化染料	49
1.1 色料的发展简史	1	2.4.6 环保型还原染料	49
1.1.1 颜色概念的产生	1	2.4.7 环保型阳离子染料	49
1.1.2 色料发展简史	1	2.4.8 天然染料	50
1.2 色料的分类及特征	3	2.5 环保色料颜色产生的机理	50
1.2.1 染料	3	2.5.1 光与颜色	50
1.2.2 颜料	11	2.5.2 无机化合物颜色产生的机理	52
1.3 色料的研究现状及发展趋势	22	2.5.3 有机化合物颜色产生的机理	56
1.3.1 染料的研究现状及发展趋势	22	2.5.4 光源对颜色的影响	61
1.3.2 颜料的研究现状及发展趋势	26	2.5.5 颜色的描述与测量	61
1.4 环保色料	26	参考文献	62
1.4.1 环保色料含义	26	第3章 高分子环保色料	64
1.4.2 环保色料概述	27	3.1 高分子环保染料的分类与性质	64
参考文献	27	3.1.1 高分子环保色料的分类	64
第2章 环保色料	28	3.1.2 高分子环保色料的性质	64
2.1 环保色料的分类	28	3.2 高分子环保色料的合成方法与表征	65
2.2 环保型无机颜料	28	3.2.1 高分子环保色料的合成方法	65
2.2.1 白色颜料	28	3.2.2 高分子环保色料合成实例	68
2.2.2 黄色颜料	29	3.2.3 高分子环保色料的表征	70
2.2.3 红色颜料	30	3.3 高分子环保色料的应用	72
2.2.4 蓝色颜料	31	3.3.1 油墨与涂料	72
2.2.5 绿色颜料	31	3.3.2 食品包装材料	73
2.2.6 黑色颜料	31	3.3.3 皮革染色	73
2.2.7 金属颜料	32	3.3.4 纤维素染色	73
2.2.8 体质颜料	32	3.3.5 食品、医药、化妆品着色	73
2.2.9 珠光颜料	33	3.3.6 合成纤维纺丝加工	74
2.3 环保型有机颜料	33	3.3.7 染色和印花	74
2.3.1 偶氮颜料	33	3.3.8 高分子酸碱指示剂	75
2.3.2 金属配合颜料	33	3.3.9 光学材料	75
2.3.3 酞菁颜料	34	3.4 高分子环保色料的性能测试	75
2.3.4 喹吖啶酮类颜料	35	3.4.1 分散性测试	75
2.3.5 花系颜料	35	3.4.2 高温分散的稳定性测试	76
2.3.6 硫靛类颜料	35	3.4.3 扩散性测试	76
2.3.7 蒽醌型还原颜料	36	3.4.4 溶解度测试	76
2.3.8 异吲哚啉酮类和异吲哚啉类颜料	37	3.4.5 防水性测试	76
2.3.9 萘吲哚啉酮二酮类颜料	37	3.4.6 透明度和纯净度测试	76
2.3.10 芳甲烷类颜料	38	3.4.7 色牢度测试	76
2.3.11 吡咯并吡咯二酮类颜料	39	3.5 高分子环保色料的发展趋势及展望	79
2.3.12 喹吖酮类颜料	40	参考文献	79
2.3.13 荧光颜料	40	第4章 荧光型环保色料	81
2.3.14 杂类颜料	40	4.1 光化学反应基本原理	81
2.4 环保染料	41	4.1.1 光与分子的激发	81
2.4.1 环保型直接染料	42	4.1.2 光化学反应基本类型	82
2.4.2 环保型酸性染料	44	4.1.3 影响荧光型环保色料发光性能的因素	84
2.4.3 环保型分散染料	46	4.2 荧光型环保色料的分类	86
2.4.4 环保型活性染料	47		

4.2.1	有机荧光材料	87	5.5	天然植物色素的生物功能	132
4.2.2	无机荧光材料	90	5.5.1	抗氧化及抗自由基作用	132
4.2.3	稀土有机配合物荧光材料	90	5.5.2	对心血管系统的维护作用	134
4.3	荧光型环保色料的制备与表征	92	5.5.3	抗肿瘤作用	134
4.3.1	荧光型环保色料的制备	92	5.5.4	其他作用	134
4.3.2	荧光型环保色料的表征	99	5.6	天然植物色素的应用	135
4.4	荧光型环保色料的特性	100	5.6.1	食品加工工业	136
4.4.1	发光材料的光谱性能	100	5.6.2	预防医学与保健	136
4.4.2	发光效率的测量	101	5.6.3	医药行业	137
4.4.3	荧光材料的颜色测量	101	5.6.4	化妆品业	138
4.4.4	发光亮度	102	5.6.5	纺织品印染业	139
4.4.5	发光余辉时间及其测量	102	5.6.6	白癜风皮肤着色剂	140
4.4.6	温度特性	103	5.6.7	植物染发剂	141
4.5	荧光型环保色料的应用	103	5.7	天然植物色素的研发前景	143
4.5.1	光固化涂料	103	参考文献		144
4.5.2	印染业	104	第6章 新型环保可降解色料		148
4.5.3	立体光刻	105	6.1	光化学诱导可降解色料的研究	148
4.5.4	印刷制版	105	6.1.1	光化学诱导降解褪色反应原理	148
4.5.5	光刻胶	105	6.1.2	可降解褪色材料的分子显色反应	150
4.5.6	建筑装修	106	6.1.3	光化学诱导可降解褪色材料的特性和质控指标	152
4.5.7	光致变色聚合物	107	6.2	光化学诱导可降解色料的应用研究	152
参考文献		108	6.2.1	环保书写液的制备	152
第5章 天然植物色素		110	6.2.2	环保书写液的应用	154
5.1	天然植物色素的分类与比较	110	6.2.3	水擦笔电子板教学平台	156
5.1.1	按色相分类	111	6.3	其他环保可降解色料的研究与应用	157
5.1.2	按溶解性分类	111	6.3.1	水性可降解油墨色料	157
5.1.3	天然植物色素的位置	117	6.3.2	新型环保可消色划粉	158
5.2	天然植物色素的理化性质与稳定化技术	118	6.3.3	新型中性笔书写液	159
5.2.1	天然植物色素的理化性质	118	6.3.4	其他研究和应用	160
5.2.2	天然植物色素的稳定化技术	119	参考文献		161
5.3	天然植物色素的提取	119	第7章 环保色料的分析方法		162
5.3.1	溶剂提取法	120	7.1	紫外-可见分光光度法	162
5.3.2	超声波提取法	121	7.2	红外光谱法	163
5.3.3	超临界流体萃取法	121	7.3	核磁共振法	166
5.3.4	微波萃取法	123	7.4	荧光分光光度分析法	166
5.3.5	酶反应法	124	7.5	化学发光分析法	169
5.3.6	破碎法	125	7.6	电化学分析法	170
5.3.7	培养法	126	7.7	热重分析法	171
5.3.8	空气爆破法	126	7.8	滴定分析法	172
5.4	天然植物色素分离精制	126	7.9	电子显微镜技术	172
5.4.1	溶剂分离	127	参考文献		174
5.4.2	膜分离	127	第8章 环保色料的研究现状及应用		175
5.4.3	柱色谱	128	8.1	环保色料的研究现状	175
5.4.4	薄层色谱	129	8.1.1	无机环保色料的研究现状	175
5.4.5	纸色谱	130	8.1.2	有机环保色料的研究现状	175
5.4.6	高效液相色谱	130	8.1.3	高科技环保色料产品	176
5.4.7	反相色谱	131	8.2	环保色料的应用	178
5.4.8	高速逆流色谱	131	8.2.1	在印刷制版业中的应用	178
5.4.9	离心液相色谱	132	8.2.2	在印染业中的应用	179

8.2.3	在皮革染色中的应用	182
8.2.4	在教学中的应用	184
8.2.5	在防伪业中的应用	185
8.2.6	在头发染色中的应用	188
8.2.7	在化妆品中的应用	190
8.2.8	在医药行业中的应用	191
8.2.9	在食品加工业中的应用	193
参考文献		197

第9章 现代技术在环保色料中的应用

9.1	微胶囊技术在环保色料中的应用	199
9.1.1	微胶囊技术	199

9.1.2	微胶囊的制备方法	200
9.1.3	色料微胶囊在实际中的应用	206
9.2	纳米技术在环保色料中的应用	212
9.2.1	纳米技术的产生	212
9.2.2	纳米级环保色料的制备方法	214
9.2.3	纳米级环保色料的特征及实际 应用	218
参考文献		222

附录 I 国际禁用色料名单

附录 II 20 种德国及欧盟禁用色料 名单

附录 I 国际禁用色料名单		225
附录 II 20 种德国及欧盟禁用色料 名单		236
101		236
102		236
103		236
104		236
105		236
106		236
107		236
108		236
109		236
110		236
111		236
112		236
113		236
114		236
115		236
116		236
117		236
118		236
119		236
120		236
121		236
122		236
123		236
124		236
125		236
126		236
127		236
128		236
129		236
130		236
131		236
132		236
133		236
134		236
135		236
136		236
137		236
138		236
139		236
140		236
141		236
142		236
143		236
144		236
145		236
146		236
147		236
148		236
149		236
150		236
151		236
152		236
153		236
154		236
155		236
156		236
157		236
158		236
159		236
160		236
161		236
162		236
163		236
164		236
165		236
166		236
167		236
168		236
169		236
170		236
171		236
172		236
173		236
174		236
175		236
176		236
177		236
178		236
179		236
180		236
181		236
182		236
183		236
184		236
185		236
186		236
187		236
188		236
189		236
190		236
191		236
192		236
193		236
194		236
195		236
196		236
197		236
198		236
199		236
200		236

第1章 色料概述

1.1 色料的发展简史

由光源辐射出来的可见光直接或通过物体作用后间接射入人的眼睛,照射到视网膜的感光细胞上,从而产生颜色视觉信号。这种视觉信号通过视神经传输到人的大脑,经过大脑转换成颜色知觉。因此,颜色是由照明光源、物体(观察对象)的光学特性和人类的颜色视觉特性这三大因素综合确定的。色料(colour)即是这样一种着色物质,它可以通过与物体发生化学反应、物理吸附等,使物体本身的光学性质发生改变,从而使物质的颜色发生改变。

1.1.1 颜色概念的产生

1666年牛顿发现光的色散,即太阳光经过三棱镜会因为色光的折射角度不同,而分成红、橙、黄、绿、蓝、靛、紫七种颜色。有了太阳光的照射,才有被人眼看到的颜色。在黑暗中是无颜色可言的。光是一种能对人眼视觉神经起刺激作用的电磁辐射。电磁辐射的波长范围很广,可见光的波长范围一般是指380~780nm,称为可见光谱。小于380nm波长的称为紫外辐射,大于780nm波长的称为红外辐射。在可见光波范围,不同波长的辐射使人们感觉到不同颜色。一般来说,700nm为红色、580nm为黄色、510nm为绿色、470nm为蓝色、400nm为紫色。

颜色从产生的原理讲,可分为光源色和物体色两大类,光源色:如太阳光、星光、各类灯光、荧光和磷光等,它们自身会发光;钨丝灯、油灯或烛光等的光谱以长波为主,发光色带红黄色调,被它们照明的物体会泛红,有暖洋洋的感觉;弧光灯或其他冷色光源则以短波光为主,被它们照明的物体表面会染上蓝绿色调,使人感觉清凉。太阳光是永恒的自发光源,它照亮大地,具有最丰富的光谱成分。每天从太阳升起落到落下的变化过程,不仅使人们感觉冷暖不同,而且太阳的光色也在不断地变化。太阳光习惯上被称为白光,人们已经知道它是由多光谱混合组成的复色光。物体色:除了上面所说的光源色之外,其他的都属于物体色。物体色的特点可分为三项:①如果没有光照就没有颜色,在不同的光照条件下呈现不同的颜色;如一块白布,在日光下是白色的,在红光下是红色的,在蓝光下则是蓝色的。②当光照到一个物体上后,一部分光会被这个物体反射(或透射),而另一部分光进入物体被吸收。根据被物体表面反射(或透射)的这部分光的特性,又有了反射色和透射色之分,它决定了人们看到的物体颜色。所以物体表面的特性是决定它的颜色的重要因素,例如,眼镜镜片的颜色就改变了透过它的太阳光色。③物体表面对光的反射,往往与照射光的特点或角度有关。光束从什么角度照射,眼睛从什么角度观看,都会影响所看到的颜色。光和物体是客观存在的,那么人眼又如何能够看到这色彩缤纷的世界呢?原来,人眼中的瞳孔,好似照相机中的光圈,可以调节进入人眼的光线量。又由于人眼的透镜作用,使外来物体的光线呈现在视网膜上。视网膜在眼球壁的内层,它是眼球的感光部分,是一个透明薄膜,其中有视觉感光细胞——锥体细胞和杆体细胞。在视网膜中央有一个特别密集的锥体细胞区域。它是黄色的,故称为黄斑,直径约为2~3mm。黄斑中央有一个小凹,称为中央窝,是视觉最敏感的所在。锥体细胞能够分辨颜色和物体的细节,杆体细胞适合于弱光视觉,但不能分辨颜色和细节,它们在接受光色刺激后,将这个刺激转化为神经冲动,经过神经传递最后传到大脑枕叶皮层的高级视觉中枢,人就产生了物体的大小、形状和颜色感觉。值得一提的是,不同的人,由于民族、性别、年龄、文化程度、疲劳状况及职业等因素的不同,对颜色感觉会略有差别。总之,光的存在、物体的表面特性和人眼的视觉功能,是形成颜色的必要因素。

由颜色的产生原理可以看出,通过改变物体对光的吸收、反射和透射的特性可以改变物体的颜色。

1.1.2 色料发展简史

人类使用色料有悠久的历史,但究竟从何时开始使用色料,得从人类追求色彩的目的开始。首先,为生存需要、为适应环境便于伪装,有利于与野兽搏斗;其次,很多民族都有自己的宗教,人类血液的红色在人们心目中占有神圣的地位;再次,爱美乃人之天性,需要以色彩装饰,人们对美的追求一直是发现和创造颜色的动力;另一方面将色彩用于织物后,渐渐便有人用此来显示人的尊卑,特别是有阶级后,更是以服色来作为等级、阶层的重要标志^[1]。

1.1.2.1 染料的发展历史

人类最早使用的染料均取材于自然界,按其来源可以分为矿物染料、植物染料和动物染料。使用天然染料

用于织物染色,可以说随着织布技术的出现就已经开始。最初人们都是将天然的有色矿物作为染料使用,一般是以物理吸附的原理附着在织物上,因此不耐洗涤且色谱有限,这导致人们寻求植物和其他染料。普遍的看法是中国在公元前3000年就已使用染料茜草、靛蓝、赭蓝、花红;印度在公元前2500年使用茜草和靛蓝;埃及在公元前100年使用赭蓝和花红。同时有些动物染料在史前已开始使用,公元前1600年希腊就开始使用贝、螺制取泰雅红紫染料^[1,2]。

天然染料历代相沿使用,可适用于丝、麻、毛、棉等纤维,使用较多的有靛蓝、黄木素、苏木素、儿茶素、胭脂虫红等。但由于其大部分品种色牢度很差,资源浪费严重,所以大部分逐渐为合成染料所取代。第一种合成染料是染黄色丝绸的苦味酸,第二种合成染料是染羊毛的红紫酸铵,但人们普遍将迟于上述两种染料出现的苯胺紫作为合成染料时代的开端。合成染料的发展可以分为三个阶段^[3]。

① 以1856年苯胺紫的出现为代表,使工业产品的着色摆脱了完全依靠天然的局面,染料的应用范围也不断扩大。

1856年,英国化学家W. H. Perkin将苯胺硫酸盐与重铬酸钾进行反应生成了一些黑色物质,他在分离这些黑色物质时,发现这些黑色物质可将丝绸染成紫色,而且经多次清洗也很难将紫色洗去。他于1857年建立了一个工厂来生产这种物质,并将其命名为泰尔红紫(tyrian violet)即苯胺紫(mauve, mauveine)。Perkin的主要贡献就在于将实验室所观察到的现象转化成印染工作者所需要的产品,因而苯胺紫被公认为历史上第一个合成染料,称为染料发展史上的第一个里程碑。

② 以1956年发明活性染料为代表,标志着染料与纤维的着色原理从物理过程发展为化学反应。

第二次世界大战后的几年中,为更好开发染料新品种,世界各大染料公司建立了研究室,进行染料理论和开发研究并不断发表新专利,为20世纪50年代染料工业的蓬勃发展打下了基础。20世纪50年代,染色工作者不仅对合成纤维用染料进行了重点研究,在棉织品的染色理论与染料方面也取得了突破性进展,这就是活性染料的出现。1956年,即第一种合成染料出现后的100年,英国帝国化学公司发明了纤维素纤维染色用的活性染料,即染料与纤维通过化学键使纤维着色。这一成就是现代染料发展史上的新概念,被称为染料发展史上的第二个里程碑。在这以前,染料在纤维上的性能都是基于某些物理结合的形状,活性染料的出现,开拓了染料化学的新领域。

③ 传统染料向高技术转化的功能染料的发展,使染料的应用涉足高科技领域,染料的应用价值提高。

20世纪80年代以来,电子工业、信息工业得到飞速发展,对具有各种特殊功能染料的需要日益增加。在此情况下,世界大的染料公司对传统纺织品用染料工业生产的长期方针进行分析,提出了染料研究开发转向的战略思想,即集中力量致力于高新技术领域中所需染料的研究,并取得进展。目前,功能染料作为染料领域一个重要分支,已得到染料化学家的认可,因而功能染料被誉为染料发展史上的第三个里程碑。传统染料是利用染料具有在光照射下产生各种颜色的特性,将其用于纺织品和非纺织品的着色,而功能染料则是利用与染料分子结构有关的各种物理和化学性能而产生的特殊功能。功能染料主要包括:在光、热、电、磁场或压力作用下使染料显示出颜色,如光致变色染料、热敏和压敏染料、红外摄像用染料、激光染料和液晶染料等;能量转换染料,如光导电染料、太阳能电池用染料等;其他如光盘信息记录染料、有机非线性光学材料以及生物功能染料等。

今天虽然进入了广泛使用合成染料的时代,但是仍有部分纺织品及其他用品采用天然染料,随着人们回归自然和保健卫生的呼声越来越强烈,20世纪80年代以来,国内外使用天然染料的染色物颇为流行。

综上所述,色料的发展经历了一个天然→合成→天然的发展过程,但这并不是一个简单的循环与回归,而是在色料理念的提升(从色料到环保色料)及染色技术水平日益提高的基础上的回归,有了更丰富的科学内涵。

1.1.2.2 颜料的发展历史

史前人类使用的颜料基本上都是无机颜料,而且大多数是天然矿物颜料。就无机颜料而言,公元前2000~3000年,就发现了无机颜料铅白的生产方法,公元1世纪开始了红丹的生产,1704年普鲁士人Diesbach发现了铁蓝(即普鲁士蓝)的生产方法,铁蓝也称为普鲁士蓝。1918年、1928年铬黄、群青分别开始生产。有机颜料的使用由来已久,有几千年的历史,古代人们用胭脂虫、巴西木、靛蓝等的浸出液,加入黏土类物质进行吸附,就制成了天然有机色淀颜料。但有机颜料的大规模生产相对较晚,真正合成起源于William Perkin发明合成染料之后,第一种偶氮颜料——对位红出现于1895年,偶氮化合物化学是由P. Griess创立的,此后合成了许多不同结构的有机颜料,如色淀红C、立索尔红BK、耐晒黄G。一些发明年代较早的有机颜料各方面性能都还不够好,一般称为传统有机颜料。

1935年具有全面优良性能的酞菁蓝的问世,成为区分传统有机颜料与高性能有机颜料的分水岭,具有里程碑式的意义。20世纪50年代以后,随着材料着色的需要,高性能有机颜料陆续研制成功。1954年,瑞士汽

巴-嘉基公司的精细化工部门首创了第一种高性能有机颜料系列——偶氮缩合颜料（联苯胺型），在这之后的二十多年里，汽巴-嘉基公司又发明了非联苯胺偶氮缩合等新结构；1986年，汽巴-嘉基公司合成了至今仍在颜料工业界具有龙头地位的吡咯并吡咯二酮（DPP）颜料。以上这些品种，都具有极其优异的耐光性、耐热性、耐溶剂性、耐迁移性等，习惯上称为高性能有机颜料。

自从酞菁蓝、酞菁绿颜料合成问世之后，颜料化学家一直努力探索的目标就是寻求能与酞菁蓝、酞菁绿色能相匹配的其他颜料品种，今天来看这个任务还没有完成。现在的红、黄、橙等高性能有机颜料，从性能上是完全达到了酞菁蓝、酞菁绿的水平，但在降低成本及简化合成工艺路线上还有很长的路要走。

1.2 色料的分类及特征

色料按其溶剂中的溶解性能可分为染料（dye）和颜料（pigment）两大类。颜料和染料是两个不同概念。染料一般是可溶性的，可溶于水或有机溶剂，有些染料可溶于被着色的物质，甚至可与被着色的物质发生化学反应；也有不溶性的染料，例如，某些蒽醌类的还原染料，被称为颜料性染料。染料对纤维具有一定的亲和力，主要用于各种纺织纤维或具有与纺织纤维化学成分相同的物质，如皮革、纸张等的染色。颜料是不溶性的，既不溶于水，也不溶于有机溶剂，并且与溶剂或被着色的物质不发生化学反应的具有着色能力的粉末状有色物质。颜料对被着色的物质无亲和力，在使用过程中，需加入黏合剂。颜料主要用于油墨、涂料等方面。

有时，染料与颜料并无严格界限，因为一些染料不溶于水等一般性溶剂。例如，某些蒽醌类的还原染料，为不溶性的染料。这类染料，既可作为颜料性染料，又可作为染料性颜料使用。由此可见，染料与颜料虽是两个不同的概念，但在特定情况下，它们可以通用。

在某些情况下，还可以将染料转化成颜料。如在可溶性染料溶液中加入一些沉淀剂，使可溶性染料生成沉淀，沉积在某些无色的底物上（如氢氧化铝、硫酸钡、锌钨白、黏土等物质上），这类颜料称为色淀。有时，将可溶性染料转变成不溶性颜料时，并不一定需要无机物作为载体，这一类颜料称为色原体（toner），但习惯上人们仍然把它们也称为色淀。

但并非所有的染料沉淀物都可以作为颜料使用，因为一种合格的颜料，必须具有一定的色调、明度、饱和度，比较高的着色力、耐光牢度和分散性等。不少水溶性染料加入沉淀剂后，尽管生成了不溶于水的物质，但其颜色暗淡，着色力很低，各项性能均很低，实际上并不能作为颜料使用。

颜料既有别于染料，又在特定条件下可与染料通用，在我国的有关文献中，经常把染料和颜料混为一谈，有时把染料和颜料统称为染料，有时把染料和颜料又统称为颜料。最为突出的例子是在染料的分类中，既包含了染料，也包含有颜料；在染料索引（C.I.）中也是如此，如C.I. 颜料黄3、C.I. 颜料红166、C.I. 颜料蓝15等都属于颜料，所以C.I.在名义上是染料索引，实际上是染料和颜料共同的索引，这是因为过去没有提出“色料”的概念。在本书中将染料（dye）和颜料（pigment）统称为“色料”，这一概念的使用既有利于将二者区别，也有利于必要时将二者合二为一^[4]。

1.2.1 染料

1.2.1.1 染料的分类及性质

有机染料品种繁多，有多种分类方法。最常用的方法有两种：一种是按照染料的应用方法；另一种是根据染料的化学结构。

根据染料的应用对象、应用方法及应用性能可将染料分为如下几类。

（1）直接染料 这类染料因不需依赖其他药剂而可以直接染着于棉、麻、丝、毛等各种纤维上而得名。它的染色方法简单，色谱齐全，成本低廉。但其耐洗牢度和耐晒牢度较差，如采用适当后处理的方法，能够提高染色成品的牢度。

（2）不溶性偶氮染料 这类染料实质上是染料的两个中间体，在织物上经偶合而生成不溶性颜料。因为在印染过程中要加冰，所以又称冰染染料。由于它的耐洗牢度、耐晒牢度一般都比较好，色谱较齐，色泽浓艳，价格低廉，所以目前广泛用于纤维素纤维织物的染色和印花。

（3）活性染料 又称反应性染料。这类染料是20世纪50年代才发展起来的新型染料。它的分子结构中有一个或一个以上的活性基团，在适当条件下，能够与纤维发生化学反应，形成共价键结合。它可以用于棉、麻、丝、毛、黏纤、锦纶、涤纶等多种纺织品的染色。

（4）还原染料 这类染料不溶于水，在强碱溶液中借助还原剂还原溶解进行染色，染后氧化重新转变成不溶性的染料而牢固地固着在纤维上。由于染液的碱性较强，一般不适宜于羊毛、蚕丝等蛋白质纤维的染色。这类染料色谱齐全，色泽鲜艳，色牢度好，但价格较高，不易均匀染色。

(5) 可溶性还原染料 它由还原染料的隐色体制成硫酸酯钠盐后, 变成能够直接溶解于水的染料, 所以称为可溶性还原染料, 可用于多种纤维染色。这类染料色谱齐全, 色泽鲜艳, 染色方便, 色牢度好。但它的价格比还原染料还要高, 同时亲和力低于还原染料, 所以一般只适用于染浅色织物。

(6) 硫化染料 这类染料大部分不溶于水和有机溶剂, 但能溶解在硫化钠溶液中, 溶解后可以直接染着纤维。但也因染液碱性太强, 不适宜于染蛋白质纤维。这类染料色谱较齐, 价格低廉, 色牢度较好, 但色光不鲜艳。

(7) 硫化还原染料 硫化还原染料的化学结构和制造方法与一般硫化染料相同, 而它的色牢度和染色性能介于硫化染料和还原染料之间, 所以称为硫化还原染料。染色时可用烧碱-保险粉或硫化钠-保险粉溶解染料。

(8) 酞菁染料 酞菁染料往往作为一种染料中间体, 在织物上产生缩合和金属原子络合而成色淀。目前这类染料的色谱只有蓝色和绿色, 但由于色牢度极高, 色光鲜明纯正, 因此很有发展前途。

(9) 氧化染料 某些芳香胺类的化合物在纤维上进行复杂的氧化和缩合反应, 就成为不溶性的染料, 称为氧化染料。实质上这类染料只能说是牢牢地附着在纤维上的颜料。

(10) 缩聚染料 用不同种类的染料母体, 在其结构中引入带有硫代硫酸基的中间体而成的暂溶性染料。在染色时, 染料可缩合成大分子聚集沉积于纤维中, 从而获得优良的色牢度。

(11) 分散染料 这类染料在水中溶解度很低, 颗粒很细, 在染液中呈分散体, 属于非离子型染料, 主要用于涤纶的染色, 其色牢度较高。

(12) 酸性染料 这类染料具有水溶性, 大都含有磺酸基、羧基等水溶性基团。可在酸性、弱酸性或中性介质中直接上染蛋白质纤维, 但湿处理牢度较差。

(13) 酸性媒介及酸性含媒染料 这类染料包括两种: 一种是染料本身不含有用于媒染的金属离子, 染色前或染色后将织物经媒染处理获得金属离子; 另一种是在染料制造时, 预先将染料与金属离子络合, 形成含媒金属络合染料, 这种染料在染色前或染色后不需进行媒染处理, 这类染料的耐晒牢度、耐洗牢度较酸性染料好, 但色泽较为深暗, 主要用于羊毛的染色。

(14) 碱性及阳离子染料 碱性染料早期称盐基染料, 是最早合成的一类染料, 因其在水中溶解后带阳电荷, 故又称阳离子染料。这类染料色泽鲜艳, 色谱齐全, 色牢度较高, 但不易匀染, 主要用于腈纶的染色。

基于有机染料属于有色化合物, 故一般按分子中发色团的不同, 即化学结构, 可将染料分为偶氮类、蒽醌类、色淀类、三芳甲烷类、酞菁类、唑吡啶酮类等。但实际上, 现在的有些染料已经很难仅以其结构和性能来分类。目前世界各国生产的各类染料已有 7000 多种, 常用的也有 2000 多种。由于染料的结构、类型、性质不同, 必须根据染色产品的要求对染料进行选择, 以确定相应的染色工艺条件。

1.2.1.2 染料的研究现状及发展

随着纺织行业品种结构的调整, 新型纺织纤维如 Tencel 纤维、大豆复合纤维、竹纤维、新型木浆纤维、超细旦纤维和各种多元混纺织物等以及新型印染技术如数字喷墨印花技术等层出不穷。为了满足纺织工业发展对新型染料的需要, 开发高性能染料品种, 提高产品附加值及整体技术水平, 成为我国染料工业面临的重要课题。中国染料工业协会秘书长刘洪山接受记者采访时指出, 染料技术创新应注重产品原始创新、开发活性染料和推广绿色生产工艺^[5]。随着国际纺织市场对染料色牢度、应用性能和环保要求的日益提高, 各国都把新型染料开发放在重要地位。我国作为染料生产大国, 亟须解决的一个问题就是产品创新。

活性染料色谱齐全, 色泽鲜艳, 耐洗牢度优良, 应用工艺简便, 价格相对便宜, 深受用户青睐。活性染料还可取代部分冰染染料、硫化染料和还原染料, 成为最重要的纤维素纤维用染料, 其产量已超过世界染料总量的 20%。随着国内纺织印染行业产品结构的不断调整, 对活性染料的需求逐年增加。活性染料结构中不含致癌芳香胺, 因而尽管目前这类染料还存在染料利用率较低、染色时电解质耗量大、含盐有色污水量大且难以处理等问题, 在今后一段时间内, 它仍是纤维素纤维用染料的最佳选择。活性染料的发展将成为重点和热点, 特别是高固着率、高色牢度、高提升性、高匀染性、高重现性和低盐染色等新型活性染料成为技术发展方向。

染料和有机颜料生产单元多、反应复杂、“三废”污染严重, 在越来越注重环境保护的今天, 我国染料企业应注重运用先进技术改进工艺。目前, 染料行业比较重要的高新技术有催化技术、三氧化硫磺化技术、连续硝化技术、绝热硝化技术、定向氯化技术、组合增效技术及各种清洁生产工艺等。特别是催化技术, 是目前国际上研发最活跃、发展最快的绿色制造技术, 可大大减少染料生产过程中产生的“三废”。同时, 加强染料工业的基础研究不容忽视, 研究重点是染料构效关系和染料与环境依存关系, 开发具有我国自主知识产权的新型环保型染料。此外, 技术服务将成为未来染料企业竞争最激烈的领域。企业应加强技术服务, 如向客户提供染色和印花的染料产品, 同时提供适合的印染工艺; 配套加工助剂和印染助剂的开发及染料的应用技术开发。加强适合染料领域污染末端治理技术的开发, 也是我国染料工业开发和采用高新技术的重要内容。

1.2.1.3 染料常用性能的测定方法^[6]

染料本身的性能决定了其应用的领域及应用效果,因此染料性能的测定是极其重要的。本节列举染料的一些常用性能的测定方法,如溶解性的测定、扩散性的测定及色牢度的测定,另外还有染料中水分的测定、染料筛分细度的测定、染料颗粒细度的测定等性能测定可以参考相关国家标准和行业标准。

(1) 染料溶解度测定

① 适用范围 水溶性染料的溶解度是反映染料性能的一项重要指标,溶解度的优劣影响到染色溶液及印花浆料是否容易配制,尤其对印花浆料。因为含水量少,对于溶解度低的染料,就不能配制深浓色泽的印花色浆,并且容易在染色和印花色浆中产生色点和色斑,染料溶液和印花色浆的储存稳定性也差,还会在一定程度上影响色织物的色牢度。

目前,我国现行的测定染料溶解度的方法标准有 GB/T 3671.1—1996“水溶性染料溶解度和溶液稳定性的测定”与 GB/T 3671.2—1996“水溶性染料冷水溶解度的测定”两项。这两项标准的基础是欧洲主要染料生产公司(即 Bayer 公司、Hechst 公司、Sandoz 公司、ICI 公司、Ciba-Geigy 公司和 BASF 公司)的统一测试方法。所以这两项标准是完全和国际接轨的。适用于全部水溶性染料,如活性、直接、酸性、阳离子、碱性、食用色素等类染料的溶解度测定,具有其科学性和测试的精确性,为控制水溶性染料的溶解度性能提供了方法。

② 测定原理 在指定的温度下,制备一组溶解度极限在内的已知浓度的待测染料溶液,然后在该温度下,采用可加热的布氏漏斗,用滤纸对溶液进行过滤,并通过目测滤纸的残渣和测量过滤时间来确定冷水溶解度极限。

染料的溶解度一般在 90℃测定,对某种类别的染料在较低的温度下测定,一般参照生产厂的建议来选择测定温度。温度必须在测定实验报告中予以表明。

染料的溶液稳定性的测定是把溶液存放 2h,按需要在过滤前将上述溶液冷却并做评价,溶解温度和存放温度必须在报告中表明。

③ 仪器和试剂

a. 锥形烧瓶 广口锥形烧瓶,容量为 500mL。

b. 加热浴 带电磁搅拌器的恒温控制的加热浴,搅拌棒长 40mm,直径 6mm,搅拌速度 500~600r/min。

c. 水浴 能调节温度到存放温度(如 60℃、30℃)。

d. 布氏漏斗 玻璃或瓷制的布氏漏斗,内径为 72mm,容积不小于 200mL,孔的数目大于 100 孔,均匀分布,孔的总面积不小于 200mm²。

e. 恒温控制装置 包括抽滤瓶,容积为 1~2L,可产生高真空度的活塞泵或薄膜泵,真空度至少可达 50kPa,用于调节和维持规定真空度的压力调节装置,最好连有真空表。

f. 秒表 用于测量过滤时间。

g. 快速定性滤纸 直径为 (70±2)mm 滤纸应符合以下要求:在 3kPa 真空度下,用 200mL 85~95℃的水通过双层滤纸的时间应为 5~7s。在测试报告中将表明所用的滤纸的类型和生产厂名。

h. 水 作为染料溶剂的水应符合 GB/T 6682—92 中三级水的规定。一般用 200mL 水溶解,如果溶液中被加入了更多的水,该添加量必须与染料的冷水溶解度一起在报告中注明。

④ 溶液的制备 所制备的染料溶液的档次将按预计的该染料的溶解度极限来选定,染料溶液的浓度档次见表 1-1。

表 1-1 染料溶液的浓度档次

预计的溶解度/(g/L)	接近溶解度极限的 染料浓度增加档次/(g/L)	预计的溶解度/(g/L)	接近溶解度极限的 染料浓度增加档次/(g/L)
1~10	1	50~100	10
10~50	5	100 以上	20

a. 90℃溶解度的测定 准备 60℃左右不超过溶解温度的水 200mL。

先用少量水将一份已知量的待测染料调浆,并移入广口锥形烧瓶中,待完全润湿后,把余下的水全部倒入烧瓶中。

将该溶液放入调整至 95℃的加热浴中,启动电磁搅拌器,当该溶液达到 (95±2)℃ 的温度时,在该温度继续搅拌 5min(总的搅拌时间大约为 10min),然后立即把该溶液过滤以测定该染料在 90℃的溶解度。

对被测染料的每一个浓度重复该操作过程。

b. 低于 90℃溶解度的测定 准备一份 200mL 要求的溶解温度的水,把一份已知量的待测染料调浆,并移

入广口锥形烧瓶中，待完全润湿后，把余下的水完全倒入烧瓶中。

把该溶液放入调整至所需的溶解温度的加热浴中，搅拌 10min，然后过滤。

对被测染料的每一个浓度重复该操作过程。

c. 在所需的温度（例如 60℃、30℃ 或 25℃）溶液稳定性的测定 将装有按上述方法制备的溶液的锥形烧瓶，置于调至所需温度的水浴中，放置 2h 后过滤，过滤前摇动烧瓶使溶液混合均匀。

⑤ 溶液的过滤 为了避免温度突变的影响，过滤热溶液的装置必须加热到与试验溶液相同的温度。采用夹套布氏漏斗最为理想。但是采用预热漏斗的方法也可获得满意的结果。如将漏斗浸于水浴或放于烘箱中或在试验前预先将加热至试验温度的水流经过滤装置。当采用预加热方法时，用于预热的水量决定于能把过滤漏斗加热至相同的温度所需要的水量，而与装置的几何形状及周围条件无关。在采用预加热的情况下，比采用夹套布氏漏斗时更要注意，试验溶液及过滤器从加热介质中取出后必须立即过滤，具体步骤如下。

a. 把布氏漏斗预热到试验温度，并在整个过滤操作过程中保持此温度。

b. 在过滤前，将在布氏漏斗中的双层滤纸用至少 50mL 试验温度的水润湿。

c. 调整真空度至 3~4kPa(300~400mmHg)。

d. 把制备的染料溶液在试验温度下过滤，并用秒表测量过滤时间，目测放置染料溶液的瓶子中是否有残余物存在。

e. 在规定的真空度下，如果染料不能在 2min 内滤下，可在开足真空度下过滤，但此时间不得超过 2min。

f. 在滤液过滤完以后，开足真空度把滤纸抽滤脱水 1min。

g. 使滤纸在室温下完全干燥，用于评级。

⑥ 评级 目测评定过滤过各种已知浓度染料溶液的干燥滤纸。滤纸上能看到残渣时的浓度，就作为溶解度极限或溶液稳定性极限。有时可以通过用手指尖轻轻摩擦滤纸以发现不易看到的残渣。

过滤时间也可以作为进一步评级的依据。当过滤时间随染料浓度的增加而产生突跃时，就表示已超过了溶解度极限或表示该溶液不能长时间稳定。

(2) 水溶性染料冷水溶解度的测定

① 适用范围 该方法规定了水溶性染料在 25℃ 水中（不需预先加热）溶解度的测定。该方法测定的不是绝对溶解度。

② 测定原理 在 25℃ 制备一组包括溶解度极限在内的已知浓度的待测染料溶液。然后在该温度下，采用可加热的布氏漏斗，用滤纸将溶液进行抽滤，并通过目测滤纸的残渣和测量过滤时间来确定冷水溶解度极限。

③ 仪器和试剂 烧杯（容积为 400mL）；加热浴 [带电磁搅拌器的恒温控制的加热浴；控制温度至 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ ，搅拌棒长 40mm，直径 6mm，搅拌速度 500~600r/min]；布氏漏斗（玻璃、不锈钢或瓷制的布氏漏斗，内径 72mm，容积不小于 200mL，孔的数目大于 100 孔，均匀分布，孔的总面积不小于 200mm²）；恒温控制装置（包括抽滤瓶，容积为 1~2L，产生高真空度的活塞泵或薄膜泵，真空度至少可达 50kPa，用于调节和维持规定真空度的压力调节装置，最好连有真空表）；秒表（用于测量过滤时间）；快速定性滤纸 [直径为 $(70 \pm 2)\text{mm}$ ，滤纸应符合以下的要求：在 3kPa 真空度下，用 200mL、85~95℃ 的水通过双层滤纸的时间应为 5~7s，在测试报告中要表明所用滤纸的类型和生产厂名称]；水（应符合 GB/T 6682—92 中三级水的规定，一般用 200mL 水溶解，如果溶液中被加入更多的水。该添加量必须与染料的冷水溶解度一起在报告中注明，由于温度引起的体积变化可不予考虑）。

④ 溶液的制备 所制备的染料溶液的浓度档次将按预计的该染料的溶解度极限值来选定（表 1-2）。

表 1-2 预计的溶解度与接近溶解度极限的染料浓度增加档次

预计的溶解度/(g/L)	接近溶解度极限的染料浓度增加档次/(g/L)	预计的溶解度/(g/L)	接近溶解度极限的染料浓度增加档次/(g/L)
1~10	1	50~100	10
10~50	5	100 以上	20

把一份已知质量的待测染料，在搅拌下于 5s 内加在盛有 200mL 水的烧杯中，该烧杯事先置于已调整至 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ 的恒温控制加热浴中。总的搅拌时间为 2min 或 5min，立即将该溶液进行过滤，搅拌时间必须与冷水溶解度极限值一起在测试报告中注明。对被测染料的每一个浓度重复该操作过程。

⑤ 溶液的过滤 为了避免温度突变的影响，过滤热溶液的装置必须加热到与试验溶液相同的温度。采用夹套布氏漏斗最为理想。但是采用预热漏斗的方法也可获得满意的结果。如将漏斗浸于水浴或放于烘箱中或在试验前将预先加热至试验温度的水流经过过滤装置。当采用预加热方法时，用于预热的水量决定于能把过滤漏

斗加热至相同温度所需要的水量,而与装置的几何形状及周围条件无关。在采用预加热的情况下,比采用夹套布氏漏斗时更要注意,试验溶液及过滤器从加热介质中取出后必须立即过滤。具体步骤如下。

- a. 把布氏漏斗预热到 25℃ 的溶解温度,并在整个过滤操作过程中保持此温度。
- b. 在过滤前,将在布氏漏斗中的双层滤纸用至少 50mL、25℃ 的水润湿。
- c. 调整真空度至 3~4kPa (300~400mmHg)。
- d. 把染料溶液在 (25±2)℃ 下过滤,并用秒表测量过滤时间。
- e. 在规定的真空度下,如果染料不能在 2min 内滤下,可在开足真空度下过滤,但此时间不能超过 2min。
- f. 在溶液过滤完以后,开足真空泵把滤纸抽滤脱水 1min。
- g. 使滤纸在室温下完全干燥,用于评级。

⑥ 评级 目测评定过滤过各种已知浓度染料溶液的干燥滤纸。当滤纸上能看到残渣时的浓度就作为溶解度极限,有时可以通过手指尖轻摩擦滤纸以发现不易看到的残渣。

过滤时间也可以作为进一步评级的依据。当过滤时间随染料浓度的增加而产生突跃时,就表示已超过了冷水溶解度。

(3) 染料扩散性的测定

① 适用范围 扩散性是表示水不溶性染料以极细微的粒子状态分散于水中的程度。HB/T 3399 “染料扩散性能测定法”给出了染料扩散性测定方法。适用于分散染料和还原染料。

② 测定方法

a. 滤纸渗圈试验法

① 仪器 烧杯(容积为 100mL);天平(精确至 0.1g);快速滤纸。

② 测定步骤 称取染料样品 0.5g (浆状 1g),置于 100mL 烧杯中,加 30℃ 蒸馏水少许(如染料不润湿可加几滴乙醇),用玻璃棒调浆,用 30℃ 蒸馏水冲至 100mL,搅拌 5min,保持 (30±2)℃ 备用(染料浓度为 5g/L)。

将快速滤纸放在表面皿上,然后在搅拌情况下吸取上述配好的染液 0.2mL (应吸取染液中部试样),立即滴在滤纸上。注意吸管应保持垂直,滴管距离滤纸 1cm,待第一滴染液在滤纸上渗完后,再滴第二滴,各滴液应在同一位置上,使其自然扩散,晾干后评级。

③ 评级 将试样与“染料扩散性能试样卡”中渗圈标样对比评级,5 级最好,1 级最差。

1 级:不扩散,染料完全沉淀在一起。

2 级:形成有色线圈较淡,中间斑圈明显。

3 级:形成有色线圈较深,中间有斑圈。

4 级:形成均匀的有色线圈,中间略有斑圈。

5 级:形成均匀的有色渗圈,中间无斑圈。

b. 玻璃板压滤纸法

① 仪器和试剂 玻璃板(厚 6mm、长和宽各为 30cm 的玻璃板两块,上部一块中央有 $\phi 1$ mm 的小孔一个);蒸馏水;薄形滤油纸(80g/m²)。

② 测定步骤 用厚 6mm、长和宽各 30cm 的玻璃板两块,在两块玻璃板之间放 20cm×20cm 的薄形滤油纸一张,吸取预先溶解好的染料溶液(浓度约为 30g/L),在充分搅拌的情况下从中部吸取 0.4mL,连续滴在玻璃板的小孔内,以后每隔 5min 取 0.2mL 蒸馏水,连续滴入玻璃板小孔内(共 5 次,共滴入蒸馏水 1.0mL),待其向四周扩散,直至渗圈稳定后,取出滤纸,晾干观察扩散性。

③ 评级 评级共分为 5 级,5 级最好,1 级最差。

(4) 染料色牢度的测定

染织物上的染料,在染织物的加工处理或使用过程中经受各种因素的作用而在不同程度上保持其原来色泽的性能称为染料的色牢度,也称染色坚牢度。

染料在纺织物上所受外界因素作用的性质不同,就会导致各种不同的色牢度,例如,皂洗、漂洗、日晒、气候、摩擦、熨烫、汗浸等都会造成染料不同的色牢度。此外,纺织物的用途不同或加工过程不同,它们的色牢度要求也不一样,由于纺织物的实际使用情况比较复杂,世界各国的色牢度测定条件和参比标准不完全一样。国际标准化组织(ISO)采用美国、英国、欧洲牢度委员会的色牢度试验办法的优点并加以改革整理,提出了一套用于色牢度测定的国际标准。我国等效采用 ISO 国际标准制定了用于染料质量控制的 GB/T 3920—1997、GB/T 3921.1~3921.4—1997 等纺织品色牢度试验系列标准。

常用染料色牢度的标准试验方法有耐人工光牢度试验方法、耐摩擦牢度试验方法、耐洗牢度试验方法、耐汗渍牢度试验方法、耐热压牢度试验方法、耐干热牢度试验方法、耐水牢度试验方法、耐汗光牢度试验方法

等。本节主要介绍前六种色牢度的测定方法。

① 耐人工光（即染料标准中所说的“耐光”）牢度的测定

a. 原理 纺织品试样与一组蓝色羊毛标准样一起在人造光源下按规定条件曝晒，然后将试样和蓝色羊毛标准样进行变色对比，评定色牢度。

对白色纺织品，是将试样的白度变化与蓝色羊毛标准样进行对比，评定色牢度。

b. 适用范围 该方法规定了一种测定各类纺织品颜色耐相当于日光（D65）的人造光作用下色牢度的方法。

该方法主要用于白色（漂白和荧光增白）纺织品。

该方法可使用两种不同的羊毛标准样，但所得结果不完全相同。

c. 曝晒条件 通用的曝晒条件如下：使用蓝色羊毛标准 1~8 及规定级别的湿度控制标准样和规定的标准黑板温度。

d. 测定方法

① 曝晒 在预定的条件下，对试样和一组蓝色羊毛标准样同时进行曝晒。其方法和时间要以能否对照蓝色羊毛标准样完全评出每块试样的耐光牢度为准。在整个试验过程中，要逐次遮盖试样和蓝色羊毛标准样。遮盖时，可遮盖试样及蓝色羊毛标准样的两侧，曝晒中间 1/3 或 1/2 均可。

② 耐光牢度的评定 在试样的曝晒和未曝晒部分间的色差达到灰色样卡 3 级的基础上，做出耐光牢度级数的最后评定。白色纺织品，在试样的曝晒和未曝晒部分间的色差达到灰色样卡 4 级的基础上，做出耐光牢度级数的最后评定。

e. 说明 耐光牢度分为 8 级。1 级为最低，8 级为最高。蓝色羊毛标准样 1~8，每级有一个用规定的染料染成一定深度的蓝色羊毛标准样。蓝色羊毛标准样的级别及所用染料和结构类型对应，见表 1-3。

表 1-3 蓝色羊毛标准样的级别及所用染料和结构类型对应

级 别	染料(染料索引编号)	染料结构类型	级 别	染料(染料索引编号)	染料结构类型
1	酸性蓝 104	三芳甲烷类	5	酸性蓝 47	蒽醌类
2	酸性蓝 109	三芳甲烷类	6	酸性蓝 23	蒽醌类
3	酸性蓝 83	三芳甲烷类	7	暂溶性还原蓝 5	蒽类
4	酸性蓝 121	吡嗪类	8	暂溶性还原蓝 8	蒽类

美国研制和生产的蓝色羊毛标准样编号为 L2~L9，分别对应这里的 1~8。

在评定色牢度时，应在合适的照明下（GB/T 6151）比较试样的蓝色羊毛标准样的变色。白色纺织品的评级应使用人造光源（FZ/T 01047），除非另有规定。

如果试样所显示的变色更近于两个相邻蓝色羊毛标准样的中间级数，则应给予一个中间级别，例如 3~4 或 L4~L5。

如果试样颜色比蓝色羊毛标准样 1 或 L2 更易褪色，则评为 1 级或 L2 级。

还有许多试样经长时间曝晒，色相完全发生变化，这时应当注意，不论是褪色还是色相发生变化，曝晒试样的色差是用目测来评定的，任何色相变色都与蓝色羊毛标准样 5 的褪色相似，但其中一个先变浅后再变为白色，另一个先变成蓝绿色，最后又变成纯蓝色。所以，前者应评为 5，后者应评为“5 较蓝”。

② 耐摩擦牢度的测定 该方法适用于各种纺织品耐摩擦牢度的测定。

a. 原理 将试样分别用一块干摩擦布和湿摩擦布摩擦，绒类织物和其他织物分别采用两种尺寸的摩擦头，用灰色样卡评定摩擦布的沾色即可测定染料的耐摩擦牢度。

b. 设备和材料 耐摩擦牢度试验机（该设备具有两种不同尺寸的摩擦头，摩擦头垂直压力为 9N，直线往复行程为 100mm，往复速度为 60 次/min）；具有长方形摩擦表面的摩擦头 [尺寸为 19mm×50mm，用于绒线织物（包括纺织地毯）]；具有圆形摩擦表面的摩擦头（直径为 16mm，用于其他各种纺织品）；摩擦用布（按照国家标准 GB 7565 中的规定，采用退浆、漂白、不含任何整理剂的棉织物，剪成 50mm×50mm 的正方形，用于圆形摩擦头；或剪成 25mm×100mm 的长方形，用于长方形摩擦头）；不锈钢丝（直径为 1mm）做成的网孔宽约为 20mm 的滴水网，或可调节的轧液装置。

c. 试验样品的制备 若被测纺织品是织物或地毯，必须备有两组尺寸不小于 50mm×200mm 的样品，每组两块，一组其长度方向平行于经纱，用于经向的干磨和湿磨，另一组其长度方向平行于纬纱，用于纬向的干磨和湿磨。

当测试有多种颜色的纺织品时，应细心选择试样的位置，使所有颜色都被摩擦到；若各种颜色的面积足够大时，必须全部取样。

若被测纺织品是纱线, 将其编结成织物, 并保证试样的尺寸不小于 $50\text{mm} \times 200\text{mm}$, 或将纱线平行缠于与试样尺寸相同的纸板上。

d. 操作步骤 每种样品需做两次试验, 一次用干摩擦布, 一次用湿摩擦布。

用夹紧装置将试验用品固定在试验机上, 使试样的长度方向与仪器的动程方向一致。

干摩擦: 将干摩擦布固定在试验机的摩擦头上, 使摩擦布的经向与摩擦头运行方向一致, 在干摩擦试样的长度方向上, 10s 内摩擦 10 次, 往复动程为 100mm , 垂直压力为 9N 。

湿摩擦: 更换试样, 用湿摩擦布同上重复操作。注意湿摩擦布必须用三级水浸湿, 并放在滴水网上或使用轧液装置, 使其含水量在 $95\% \sim 105\%$ 之间, 摩擦结束后, 在室温下晾干。

去除摩擦布上的试样纤维, 用灰色样卡评定上述摩擦布的沾色级数。

③ 耐洗牢度的测定 国家标准 GB/T 3921.1~3921.5—1997 中规定了从温和到剧烈五种耐洗牢度的测定标准。本书根据 GB/T 3921.1~3921.5—1997 中的规定, 介绍温和状态下染料耐洗牢度的测定。

a. 原理 纺织品试样与一块或两块规定的贴衬织物缝合, 放于皂液中, 在规定的时间和温度下, 经机械搅拌, 再经冲洗、干燥, 用灰色样卡评定试样的变色级数和贴衬织物的沾色级数。

b. 设备和试剂 试验设备为 SW-12、SW-8、SW-4 耐洗牢度试验机 (或与它们功能相同的其他设备) [它由装有一根旋转轴杆的水浴锅构成, 其水浴温度由恒温器控制, 使试验温度保持在 $(40 \pm 2)^\circ\text{C}$ 的规定温度]; 肥皂 [含水率不超过 5% , 并符合下列要求 (以干质量计): 游离碱 (以 Na_2CO_3 计最大 0.3% , 以 NaOH 计最大 0.1%); 总脂肪物 (最小) 850g/kg ; 制备肥皂混合脂肪酸冻点 (最高) 30°C ; 碘值 (最大) 50 ; 不含荧光增白剂]; 皂液 (每升水含肥皂 5g); 贴衬织物 (符合 GB 11404 的多纤维贴衬织物一块, 或符合 GB 7564~7568 中有关规定的单纤维贴衬织物两块。如试样为混纺或交织物, 则第一块用主要含量的纤维制成, 第二块用次要含量的纤维制成, 或另有规定)。

c. 试样制备 如试样是织物, 按下述方法之一制备试样。

取 $40\text{mm} \times 40\text{mm}$ 试样一块, 正面与一块 $40\text{mm} \times 100\text{mm}$ 多纤维贴衬织物相接触, 沿一短边缝合, 形成一个组合试样。

如试样是纱线或散纤维, 取纱线或散纤维约等于贴衬织物总质量的一半, 按下述方法之一制备试样。

夹于一块 $40\text{mm} \times 100\text{mm}$ 多纤维贴衬织物及一块 $40\text{mm} \times 100\text{mm}$ 染不上色的织物之间, 沿四边缝合, 形成一个组合试样。

夹于两块 $40\text{mm} \times 100\text{mm}$ 单纤维贴衬织物之间, 沿四边缝合, 形成一个组合试样。

d. 测定操作 将组合试样放在容器内, 注入预热到 $(40 \pm 2)^\circ\text{C}$ 需要量的皂液, 使浴比为 $50:1$ 。

组合试样在 $(40 \pm 2)^\circ\text{C}$ 处理 30min 。

取出组合试样, 用冷三级水清洗两次, 然后在流动冷水中冲洗 10min , 挤出水分, 展开组合试样, 使试样和贴衬织物仅由一条缝线连接, 悬挂在不超过 60°C 的空气中干燥 (如需要, 可断开所有缝线)。

用灰色样卡评定试样的变色级数和贴衬织物的沾色级数。

其他几个耐洗牢度的测定方法与以上方法近似, 差别只在皂洗温度 (是否加钢珠)、皂液中是否加无水碳酸钠。

④ 耐汗渍牢度的测定 该方法适用于各种纺织品的耐汗渍牢度的测定。

a. 原理 将纺织品试样与规定的贴衬织物合在一起, 放在含有组氨酸的两种不同试液中, 分别处理后, 去除试液, 放在试验装置内两块规定压力的平板之间, 然后将试样和贴衬织物分别干燥, 用灰色样卡评定试样的变色级数和贴衬织物的沾色级数。

b. 设备和试剂 一个不锈钢架; 一组质量为 5kg 、底部面积约为 $11.5\text{cm} \times 6\text{cm}$ 的重锤 (包括弹簧压板), 并附有尺寸为 $11.5\text{cm} \times 6\text{cm}$ 、厚度为 0.15cm 的玻璃板或聚丙烯酸酯树脂板, $10\text{cm} \times 4\text{cm}$ 组合试样夹于板的中间, 仪器结构应保证试样受压 125kPa ; 恒温箱 [保温在 $(37 \pm 2)^\circ\text{C}$, 无通风装置]; L-组氨酸盐酸盐水合物; 氯化钠 (化学纯); 碳酸氢二钠十二水合物 (化学纯); 氢氧化钠 (化学纯)。贴衬织物: 每个组合试样需要两块, 每块尺寸为 $10\text{cm} \times 4\text{cm}$, 第一块用试样的同类纤维制成, 第二块要按下面规定的纤维制成:

第一块贴衬织物

第二块贴衬织物

棉

羊毛

羊毛

棉

丝

棉

麻

羊毛

黏胶纤维

羊毛

醋酸纤维

黏胶纤维

聚酯纤维 羊毛或黏胶纤维

聚丙烯腈纤维 羊毛或棉

如试样为混纺或交织品,则第一块用主要含量的纤维制成,第二块用次要含量的纤维制成。

c. 试样的制备 如试样是织物,取 $10\text{cm} \times 4\text{cm}$ 试样一块,夹于两块贴衬织物之间,或与一块多纤维贴衬织物相贴合并沿一短边缝合,形成一个组合试样。共需要两个组合试样。

印花织物试验时,正面与两块贴衬织物每块的一半相接触,剪下其余一半,交叉覆于背面,缝合两短边,或与一块多纤维贴衬织物相贴合,缝合一短边。如不能包括全部颜色,需用多个组合试样。

如试样是纱线或散纤维,取质量约为贴衬织物总量的一半夹于两块单纤维贴衬织物之间,或夹于一块 $10\text{cm} \times 4\text{cm}$ 多纤维贴衬织物和一块同尺寸染不上色的织物之间,沿四边缝合。整个试验需要两个组合试样。

d. 试样配制 试液用三级水配制,现用现配。其中,碱液每升含 L-组氨酸盐酸盐合物 0.5g 、氯化钠 5g 、磷酸氢二钠十二水合物 5g 、磷酸氢二钠二水合物 2.5g ,用 0.1mol/L 氢氧化钠溶液调整试液 pH 值至 8;酸液每升含 L-组氨酸盐酸盐合物 0.5g 、氯化钠 5g 、磷酸二氢钠二水合物 2.2g ,用 0.1mol/L 氢氧化钠溶液调整试液 pH 值至 5.5。

e. 测定操作 在浴比为 50:1 的酸、碱试液里分别放入一块组合试样,使其完全润湿,然后在室温下放置 30min,必要时可稍加抖动和拨动,以保证试液能良好而均匀地渗透。取出试样,倒去残液,用两根玻璃棒夹去组合试样上的残液,或把组合试样放在试样板之间。用同样步骤放好其他试样,然后使试样受压 12.5kPa 。注意碱和酸试验使用的仪器要分开。

把带有组合试样的酸和碱两组仪器放在恒温箱里,在 $(37 \pm 2)^\circ\text{C}$ 的温度下放置 4h。

拆去组合试样上除一条短边外的所有缝线,展开组合试样,悬挂在温度不超过 60°C 的空气中干燥。

用灰色样卡评定每一块试样的变色和贴衬织物与试样接触一面的沾色。

⑤ 耐热压牢度的测定 该方法适用于各类纺织材料和纺织品耐热压牢度的测定。

纺织品可在干态、潮态、湿态进行热压试验,通常由纺织品的最终用途来确定。

a. 原理

① 干压 干试样在规定温度和规定压力的加热装置中受压一定时间。

② 潮压 干试样用一块湿的棉贴衬织物覆盖后,在规定温度和规定压力的加热装置中受压一定时间。

③ 湿压 湿试样用一块湿的棉贴衬织物覆盖后,在规定温度和规定压力的加热装置中受压一定时间。

④ 评定 试验后立即用灰色样卡评定试样的变色和贴衬织物的沾色。然后在符合 GB/T 6151 第十章中规定的空气中暴露一段时间后再做评定。

具体采用哪一种耐热压方式,染料产品标准中都有具体规定。通常在染料的标准中规定干压 4h 后评定。

b. 设备和材料 加热装置 [由一对光滑的平行板组成,装有能精确控制的电加热系统,并能赋予试样以 $(4 \pm 1)\text{kPa}$ 的压力。热量只能从上平板传给试样,如下平板所装加热系统不能关掉,但其温度应能用表面高温计或感温纸测定。此外,熨斗必须加重,以产生 $(4 \pm 1)\text{kPa}$ 的压力。使用家用熨斗时,需在报告中说明];平滑石棉板 (厚 $3 \sim 6\text{mm}$);衬垫 (单位面积质量为 $260\text{g}/\text{m}^2$ 羊毛法兰绒,用两层做成厚约 3mm 的衬垫。也可用类似的光滑毛织物或毡做成厚约 3mm 的衬垫);未染色、无丝光的漂白棉布 (单位面积质量为 $100 \sim 130\text{g}/\text{m}^2$,表面光滑);水 (三级)。

c. 试样制备 如试样是织物,取 $40\text{mm} \times 100\text{mm}$ 试样一块。

如试样是纱线,将其编成织物,取 $40\text{mm} \times 100\text{mm}$ 试样一块,或将试样紧密地绕在一块 $40\text{mm} \times 100\text{mm}$ 薄的热惰性材料上,形成一个仅为纱线厚度的薄层。

如试样是散纤维,取足够量,梳压成 $40\text{mm} \times 100\text{mm}$ 的薄层,并缝在一块棉贴衬织物上,以作支承。

d. 测定操作 经受过任何加热和干燥处理的试样,必须在试验前于标准大气 [按 GB 6529,即相对湿度 $(65\% \pm 2\%)$,温度 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$] 中调湿。

不管加热装置的下平板是否加热,应始终覆盖着石棉板、羊毛法兰绒和干的未染色棉布。

① 干压 把干试样置于覆盖在羊毛法兰绒衬垫的棉布上,放下加热装置的上平板,使试样在规定的温度受压 15s。

② 潮压 把干试样置于覆盖在羊毛法兰绒衬垫的棉布上,取一块 $40\text{mm} \times 100\text{mm}$ 的棉贴衬织物浸在水中,经挤压或甩水使之含有自身质量的水分,然后将这块湿织物放在干试样上,放下加热装置的上平板,使试样在规定的温度受压 15s。

③ 湿压 将试样和一块 $40\text{mm} \times 100\text{mm}$ 的棉贴衬织物浸在水中,经挤压或甩水使之含有自身质量的水分,把湿试样置于覆盖在羊毛法兰绒衬垫的棉布上,再把湿的棉贴衬织物放在试样上,放下加热装置的上平板,使