

染色理论化学

(日) 黑木宣彦 著 陈水林 译

上册

纺织工业出版社

染色理论化学

上册

〔日〕黑木宣彦 著
陈水林 译

纺织工业出版社

内 容 提 要

本书比较系统而深入地介绍了染色的理论化学和各种纤维，特别是各种合成纤维的染色机理。

本书分上、下两册。上册主要介绍染色的理论化学及对纤维素纤维、蛋白质纤维的染色理论；下册主要介绍醋酯纤维、耐纶、维尼纶、聚酯纤维、丙烯腈系纤维、聚烯烃纤维的染色理论。

本书可供染整专业的科学研究人员、工程技术人员及大专院校师生参考。

染色理論化学

黑木宣彦著

染色理论化学

上 册

【日】黑木宣彦 著

陈 水 林 译

纺织工业出版社出版

(北京阜成路3号)

保定地区印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

787×1092 毫米 1/32 印张：14 12/32 字数：323 千字

1981年7月 第一版第一次印刷

印数：1—8000 定价：2.20元

统一书号：15041·1085

前 言

威克斯达夫 (Vickerstaff) 的名著《染色物理化学》(The Physical Chemistry of Dyeing) 第1版问世已有16年了, 就是修订本第2版发行也已有12年了。在该书的刺激下, 不但在英国, 就是在西德、美国以及其他国家都形成了研究染色理论的热潮, 并取得了丰硕的成果。我们日本也不例外, 出现了不少值得注意的研究。每年一度举行的染色化学讨论会(日本化学学会、纤维学会共同举办)也一年盛似一年。

在这十多年间, 染色理论在化学结构理论、化合键理论、高分子科学、胶体科学等最新知识的帮助下, 以光谱方法(可见光、紫外、红外线、核磁共振等)、X射线法(衍射、小角散射)、热的方法等最新的物理测定方法为武器, 已逐步发展成为一门严格的科学。进步特别显著的是合成纤维的染色, 随着新的合成纤维的出现, 就要创造适合于该纤维的染色方法, 就要明确它的染色机理, 因此就要积累更多的新知识。最近出现的聚丙烯纤维就是一例; 为了改变合成纤维的组成和构造, 染色的研究范围也在扩大, 丙烯腈纤维的染色就是一例。威克斯达夫的书中出现的奥纶41, 81等与目前市场上出现的奥纶新42, 其相同点是它们的主要成分都是丙烯腈, 然而其染色性能却很不相同(前者并无特定的染料, 凡是分散染料、还原染料都可对付; 而后者则要求用特定的染料, 用阳离子染料可以染出鲜明、坚牢的颜色)。

《染色工业》(染色工业研究会)杂志从1961年1月至1966年1月(根据后文, 此处年份似有误——译者), 破例

地分33回长期连载“染色理论解说”讲座，后应槿书店吉田全夫的邀请，把它整理成书，就是本书的雏形。但是，为因是长期连载，从第1回到第33回之间相隔两年以上，后来出现的重要研究成果，就要酌情补入已发表的部分之中。而且，就整个来看也补充了全书不足之处。最后又加了聚烯烃等难染纤维的染色。为了避免过分地增加篇幅，尽量删除了一些冗长的部分。

本书第一章至第七章为总论，第八章至第十八章为各论部分。在各论中约一半以上为包括醋酯纤维在内的合成纤维的染色。此外，虽然至今未对活性染料作全面的总结和整理，可是近来逐渐引起人们的重视，所以对这类染料的染色理论亦另设一章论述。其次，在连载时尚不太受人重视而最近在国外也很盛行的疏水结合（Hydrophobic bond）理论〔佐林格，H·Zollinger, J. Soc. Dyers. Col. 81, 345(1961)〕，亦设专节论述，除此而外，在其他有关的地方，亦随时予以讨论。

就全书而论，尽可能全面地介绍至今发表的各种最新研究成果。因此，亦如威克斯达夫的书那样，从吉尔伯特-里迪亚（Gilbert-Rideal）开始叙述，基本上采取所谓英国学派关于亲和力的论点，但并不是在任何场合都强调氢键结合的重要性。然而，在本书中介绍沿袭英国学派研究方法的论文相当多，现在看来是很不妥当的。由于提供染色亲和力具体数据的其他方法甚少，所以这也是不得已的事。

正如前面已经提到的，在补充连载讲座时，即使是应该补进的内容，但由于篇幅所限，也往往舍去了。如东工大関戸実教授设计的薄膜卷层实验法〔染色工业，13，103(1965)〕、曼彻斯特大学马克格列各（R·Mc Gregor）、皮特（R·H·Pe-

ters) 等提出的微密度计法 (microdensity meter) [J.Soc. Dyers Col.77,704 (1961); Trans. Faraday Soc.58,771, 1045, 1054(1962); 60, 2062(1964)]等便是其例。

在该书内容中, 由于作者知识的不足, 错漏之处恐亦难免。如蒙指正, 则幸甚矣。

该书之成, 全赖染色研究会在两年多的长期连载中给予鼓励和槿书店吉田先生对该书整理、出版的热情支持, 在此深表谢意。

最后, 在该书的写作过程中, 欣蒙樱田一郎、小田良平、小西谦三诸君的指导和片山明、木村光雄、山濑威郎、高岸徹诸君的校阅, 谨致敬意。

黑木宣彦

一九六六年六月

封面设计：王允华

科技新书目：180—19

统一书号：15041·1085

定 价：2.20元

目 录

第一章 染色与化学结合, 物理结合.....	(1)
第一节 什么是染色.....	(1)
第二节 关于各种结合.....	(3)
一、化学结合.....	(3)
二、物理结合.....	(16)
参考文献.....	(36)
第二章 染色时的各种相互作用.....	(39)
第一节 纤维和染料间的各种结合.....	(39)
一、离子结合.....	(39)
二、氢键结合.....	(41)
三、极性范德华氏力结合.....	(43)
四、非极性范德华氏力结合.....	(44)
第二节 纤维-纤维之间的相互作用	(47)
第三节 染料-染料之间的相互作用	(56)
第四节 助剂-助剂之间的相互作用	(62)
第五节 染料-助剂之间的相互作用	(64)
第六节 纤维-水之间的相互作用	(67)
第七节 纤维-助剂之间的相互作用	(69)
第八节 盐效应.....	(76)
第九节 水的缔合.....	(78)
参考文献.....	(79)
第三章 有机化合物的性能和结构的关系 (亲水性 与疏水性)	(83)
第一节 HLB.....	(83)

第二节 有机性、无机性值·····	(85)
参考文献·····	(92)
第四章 染色平衡·····	(94)
第一节 吸附等温线·····	(94)
一、S型曲线·····	(104)
二、L型曲线·····	(107)
三、H型曲线·····	(108)
四、C型曲线·····	(108)
五、通常染色时的吸附等温线·····	(110)
第二节 亲和力的热力学表示·····	(111)
第三节 吸附等温式的热力学推导·····	(116)
第四节 亲和力的计算举例·····	(121)
第五节 染色热、染色熵的变化·····	(122)
一、染色热·····	(122)
二、染色熵的变化·····	(124)
参考文献·····	(125)
第五章 染色速度·····	(130)
第一节 染料向纤维内部的扩散·····	(130)
第二节 扩散系数的测定·····	(133)
第三节 染色速度·····	(144)
第四节 表观扩散系数与半染时间的关系·····	(148)
参考文献·····	(154)
第六章 染色时的电效应, 统计处理, 高分子的链 段运动, 单分子膜·····	(156)
第一节 染色时的电效应·····	(156)
第二节 染色的统计力学处理·····	(166)
第三节 高分子的链段运动, 二级转变点·····	(170)

第四节 单分子膜·····	(173)
参考文献·····	(177)
第七章 染色状态推定法·····	(179)
第一节 二色性·····	(179)
第二节 光褪色速度·····	(184)
参考文献·····	(188)
第八章 纤维素纤维的染色 (一) ·····	(190)
第一节 直接染料染色·····	(192)
一、直接染料的亲和力·····	(197)
二、添加剂对直接染料染色的影响·····	(218)
第二节 纳夫妥染料·····	(231)
一、打底剂的构造与直接性的关系·····	(232)
二、纳夫妥 AS 类的亲和力、染色热、染色熵·····	(240)
三、纳夫妥 AS 类的吸附速度·····	(242)
四、显色·····	(245)
第三节 非离子性染料·····	(247)
参考文献·····	(255)
第九章 纤维素纤维的染色 (二) ·····	(259)
第一节 还原染料·····	(259)
一、还原染料隐色体的吸附·····	(260)
二、还原染料的构造与其亲和力的关系·····	(265)
三、还原染料隐色体的氧化与皂煮·····	(275)
第二节 硫化染料·····	(290)
第三节 匀染剂, 拔染剂·····	(294)
第四节 疏水结合·····	(311)
一、疏水结合的热力学性质·····	(311)
二、聚乙烯基吡咯烷酮与芳香族化合物的相互	

作用·····	(317)
三、可溶性蛋白和染料的相互作用·····	(318)
四、非离子活性剂与染料的相互作用·····	(319)
五、染料与纤维的相互作用·····	(319)
参考文献·····	(320)
第十章 纤维素纤维的染色 (三) ·····	(323)
第一节 共价结合的证明·····	(325)
第二节 碱对纤维素的吸附·····	(330)
第三节 化学反应和扩散同时发生的吸附·····	(338)
第四节 氯三嗪染料·····	(341)
第五节 氯嘧啶染料·····	(358)
第六节 乙烯砜型染料·····	(364)
参考文献·····	(367)
第十一章 蛋白质纤维的染色 (一) ·····	(370)
第一节 羊毛对酸性染料的吸附·····	(372)
第二节 酸与羊毛结合的亲和力·····	(374)
第三节 酸性染料的亲和力·····	(390)
第四节 络合染料的染色·····	(399)
第五节 羊毛的染色速度·····	(405)
参考文献·····	(413)
第十二章 蛋白质纤维的染色 (二) ·····	(416)
第一节 羊毛纤维结构对染色的影响, 染色不均 的原因·····	(416)
第二节 受损伤后羊毛的染色性能·····	(422)
第三节 染色及有关加工过程对羊毛物理性能的 影响·····	(428)
第四节 活性染料对羊毛的染色·····	(430)

第五节 凝聚层染色法·····	(433)
第六节 溶剂染色·····	(434)
一、溶剂的作用机理·····	(435)
二、苯甲醇对羊毛吸附的自由能·····	(437)
三、染料结构的影响·····	(439)
四、染色速度理论·····	(442)
参考文献·····	(446)

第一章 染色与化学结合，物理结合

第一节 什么是染色

把纤维浸入有一定温度的染料水溶液中，染料就从水相向纤维中移动，水中的染料量逐渐减少，经过一段时间以后，就达到平衡状态。水中减少的染料，就是向纤维上移动的染料。在任意时间取出纤维，即使绞拧，染料也仍留在纤维中，并不能简单地把染料搞出来。这种染料结合在纤维中的现象，就叫做染色。在把海绵浸入染料水溶液中时，染料溶液诚然也能够进入海绵内部，可是时间再长，染料溶液的浓度也不变化，将海绵取出绞拧时，染料和水同时又从海绵内挤出来。所以说海绵并未被染色。

那么，为什么纤维能被染色而海绵却没有染上颜色呢？搞清这个问题，就是染色理论的主要目的。

上面给染色下了极其粗浅的定义，现在再更加仔细地看一看染色现象。一般在染色时，染浴中除纤维、染料和水而外，还常常有染色助剂、酸离子和盐离子存在。因而，在染色时要考虑的现象，正如图 1-1^[1] 所示的那样，竟达 24 项之多，简直令人瞠目。即使是只用纯粹的染料水溶液进行染色这样最简单的场合，也需要考虑七种现象。当然，其中最重要的要算染料和纤维之间的相互作用了。这种作用的强度，正如后面要详细叙述的那样，是用热力学的亲和性来表现的。在图 1-1 中以 $\longleftrightarrow$ 表示者，为箭头所示双方的相互

作用。所谓在平衡状态起染色作用者，竟达16种相互作用。归根到底，其中最强的相互作用就是(1)，因为发生(1)这样强的相互作用，就意味着其他15种的相互作用消失或受到抑制。所谓A与B的相互作用，也可理解为AB之间某些形式结合的生成，所谓染色，就是使染料和纤维之间终于形成结合。所以，染料与染料之间；助剂与助剂之间；纤维与纤维之间；水与水之间或它们与酸离子、盐离子之间或结合或离散，情况十分复杂^①。这样一来，染色时重要的问题就是这几种结合了。这些结合随染料、纤维、助剂和盐的种类不同而变化其强弱，所以染色现象就越发复杂了。然而，无论

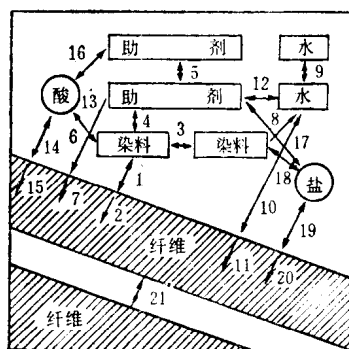


图 1-1 染浴中的平衡

- | | |
|------------------------|--------------------|
| 1. 纤维-染料的相互作用 | 2. 染料在纤维中的扩散 |
| 3. 染料-染料的相互作用 (缔合) | 4. 染料-助剂的相互作用 |
| 5. 助剂-助剂的相互作用 (缔合, 胶束) | 6. 助剂-纤维的相互作用 |
| 7. 助剂在纤维中的扩散 | 8. 染料-水的相互作用 (水和) |
| 9. 水-水的相互作用 (缔合) | 10. 纤维-水的相互作用 (水和) |
| 11. 水在纤维中的扩散 | 12. 水-助剂的相互作用 (水和) |
| 13. 酸-染料的相互作用 | 14. 酸-纤维的相互作用 |
| 15. 酸在纤维中的扩散 | 16. 酸-助剂的相互作用 |
| 17. 盐-助剂的相互作用 | 18. 盐-染料的相互作用 |
| 19. 盐-纤维的相互作用 | 20. 盐在纤维中的扩散 |
| 21. 纤维-纤维的相互作用 | |

① 以上所指均为分子之间的相互作用。——译者注

如何，必须得先搞清楚结合的本质。于是拟先叙述各种各样的结合，然后再回过头来说明图 1-1 中所列的 1~21 各种现象。

第二节 关于各种结合

各种原子都具有固有的电子数目。其数目与该原子在周期表中的原子序数相同。例如：原子序数为 1 的氢原子有一个电子；序数为 6 的碳原子有六个电子；7 号的氮原子有七个；8 号的氧原子有八个；16 号的硫原子有十六个；17 号的氯原子就有十七个电子。然而，参与结合者一般仅是处于最外层的电子，这叫做价电子。表 1-1 所示即价电子的一部分。

表 1-1 价电子表

H								He:
Li·	·Be·	·B·	·C·	:N·	:O·	:F·	:Ne:	
Na·	·Mg·	·Al·	·Si·	:P·	:S·	:Cl·	:Ar:	

该表最右边的一行为惰性气体，He 有两个外层电子；Ne、Ar 各有八个外层电子。除了这一纵行，其他原子外的黑点全是价电子。

然而，并不是所有的价电子都经常参与化学结合的，氮有两个不参与结合的电子，氧就有四个。上表中凡两个成对地点在一起的黑点，就代表这种不参加共价结合的电子对。

一、化学结合 (2)、(3)、(4)

“两个原子或两个原子团间某种力作用的结果，形成一

个集合体，而且这种集合体的稳定性相当大，以至于化学家要把这个集合体当作一个独立的分子来看待才方便，在这种情况下，就可以说它们之间存在着化学结合”。这便是在有名的包林 (Pauling) 化学键理论^[2] 中对化学键所下的定义。与此相反，当两个原子或原子团间作用力弱时，就称为物理结合。不过，化学结合和物理结合的界限是十分模糊的。典型的化学结合和典型的物理结合的结合能^① 分别为30 千卡/克分子和数个千卡/克分子以下，所以有人以5千卡/克分子左右作为两者的分界^[4a]；也有人以10千卡/克分子作为两者的分界^[5]。化学结合有静电结合、共价结合和金属键结合三种，这种分类也未必严密。也有介乎它们中间状态的结合，如半离子半共价性的结合和两分离子八分共价性的结合等。

(一) 八隅理论，离子结合

卢伊斯 (Lewis) 和科瑟尔 (Kossel) 在同一年分别独立地根据以往关于化合物性质而取得的经验知识，得出如下的看法，即一切元素都有获得类似惰性气体的电子配置的倾

① 在两个原子互相结合时，两个原子核以一定的平衡距离 r_{min} 间隔相对。现在要把其中一个原子从平衡位置拉向无限远，外界就必须给予一定的能量 E_0 (图 1-2)。 r_{min} 称为平衡核间距离， E_0 则为它的分解热。在结合生成时放出与此相同数量的能量，所以这个能量以 $-E_0$ 表示，称为结合能。但其符号是相反的。

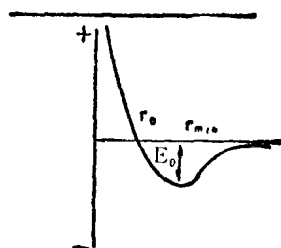
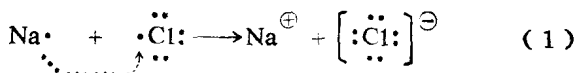


图 1-2 以核间距离 r 的函数表示的两个惰性气体原子之间的斥力位能

向，并由欲形成这样的电子层结构的力的作用引起化学结合。也就是说，原子最外层有八个电子的结构最稳定，而且在进行反应时总是以满足八个电子结构的倾向为动力的。这种原子最外层周围具有八个电子的结构就称为八隅或八隅子。这样的学说就称为八隅理论或八隅电子理论。这理论即使是从现在的量子化学的角度来看也仍然是对的，所以就以此为根据先来说明化学结合的本质。

以氯原子为例，因为它有七个价电子，它只要得到一个电子，就能形成象氩那样稳定的结构。所以它非常容易吸引电子。象钠原子那样具有一个价电子，它只要放出一个电子也就能够形成类似氩那样稳定的结构，因此，只要象钠那样的原子与氯接近，钠原子上的一个价电子就立刻转移到氯原子上



这样转移的结果，就分别形成了 Na^+ ， Cl^- ，类似惰性气体的结构形式。这种带相反电荷的离子之间便有静电引力。于是就以离子键的形式结合而生成食盐结晶。这种以静电引力而形成的化学结合，就叫做静电结合。在静电结合中，以上述的离子键最为重要。但是，另外还有以离子上过剩电荷与其他分子中永久偶极子之间的静电引力为基础的离子-偶极子结合，以及离子与诱导偶极子之间吸引而结合等等。

(二) 共价结合

在氢原子和氢原子相结合时，也是由形成惰性气体构造的倾向而引起的。从这点来说，与形成食盐的情况是相同