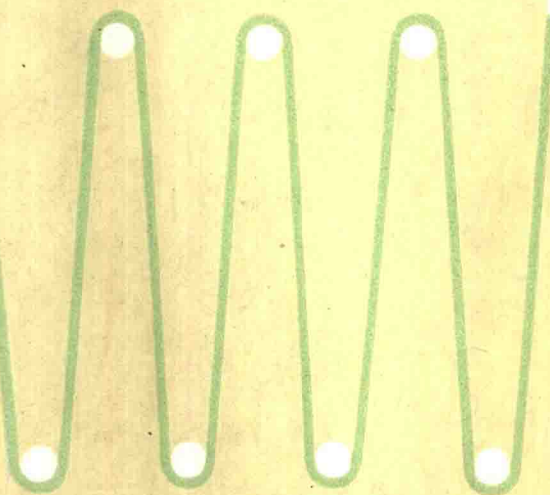


硫化染料染色

陈关龙 編著



中国财政经济出版社

硫化染料染色

陈 关 龙 编 著

湯 善 法 校 阅

中国财政经济出版社

1964年·北京

內 容 提 要

本書以硫化染料棉布染色工艺为主,系統闡述了硫化染料的結構特点、一般制法、染色性能、染色机理、染色工艺和設備。在闡述棉布染色工艺的同时,也介紹了散纖維和紗綫染色的工艺和設備,以及亞麻、蛋白質纖維、粘胶纖維、卡普綸和維尼綸的染色机理和工艺。

本書既搜集了有关的理論研究資料,也介紹了实际工艺操作經驗,比較切合实用,可供印染厂技術人員閱讀參考。

硫 化 染 料 染 色

陈 关 龙 編 著

湯 善 法 校 閱

*

中国財政經濟出版社出版

(北京永安路13号)

北京市書刊出版业營業許可証出字第111号

中国財政經濟出版社印刷厂印刷

新华書店北京发行所发行

各地新华書店經售

*

850×1168毫米^{1/32}·4^{24/32}印张·2插頁·119千字

1964年10月第1版

1964年10月北京第1次印刷

印数: 1~3,500 定价: (科六) 0.80元

統一書号: 15166·211

前 言

硫化染料染制的织物色光朴实，水洗和日晒牢度较好，价格低廉，深为广大劳动人民所喜爱。我国目前用硫化染料染成的色布，在色布生产中仍占相当大的比重。

解放以来，我国不仅在硫化染料及其中间体的制造方面有了很大发展，而且在染色工艺上也有很大改进和提高。近年来，总结了卷染生产的经验，又发展了织物的连续轧染，并进行了一系列防止硫化黑布脆损和提高染色坚牢度的试验研究，这些工作使得产品质量和生产效率都得到了很大的提高。

然而，国内在硫化染料染色方面还没有一本完整的专门著作。为了给从事硫化染料染色的工程技术人员提供一些有关资料，作者搜集了散见在各刊物、书籍上的各项试验资料和生产经验，加以综合和分析，编写成本书。

由于作者才识浅薄，掌握的资料也不多，谬漏之处，在所难免，欢迎读者提出意见和批评。

脱稿后承汤善法工程师作了细致的校阅，并对原稿的某些部分作了增删和修改，特此致谢。

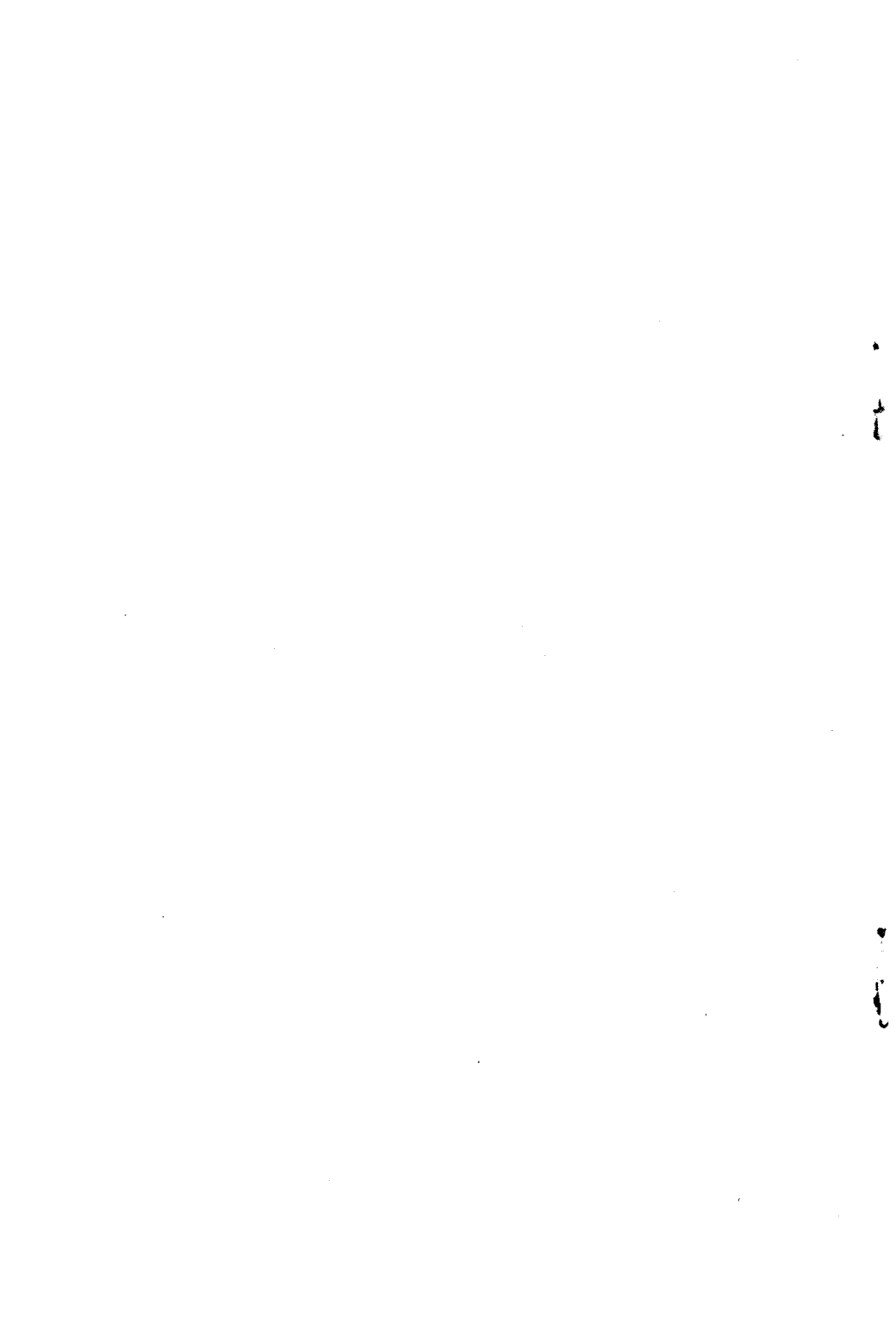
陈 关 龙

1964年6月

目 录

第一章 硫化染料的结构特点	(7)
第一节 硫化染料发展简史.....	(7)
第二节 硫化染料的结构概述.....	(9)
第三节 硫化染料的形成机理.....	(10)
第四节 含硫侧链.....	(13)
第五节 硫链.....	(17)
第六节 硫化染料中的各种环系.....	(17)
第二章 硫化染料的一般制法	(21)
第一节 黑色硫化染料.....	(22)
第二节 蓝色硫化染料.....	(24)
第三节 绿色硫化染料.....	(26)
第四节 黄色硫化染料.....	(27)
第五节 橙色硫化染料.....	(29)
第六节 棕色硫化染料.....	(30)
第七节 红色和紫色硫化染料.....	(31)
第八节 水溶性硫化染料.....	(33)
第九节 不经硫化制得的硫化染料.....	(34)
第十节 硫化还原染料.....	(35)
第三章 硫化染料的性质、染色坚牢度和命名	(40)
第一节 硫化染料的一般性质.....	(40)
第二节 硫化染料的脆化作用及防止办法.....	(44)
第三节 硫化染料的染色坚牢度.....	(47)
第四节 硫化染料的命名.....	(53)
第四章 硫化染料染色总论	(55)
第一节 染色理论.....	(55)

第二节	染料的还原	(64)
第三节	染色助剂	(72)
第四节	染色温度	(74)
第五节	氧化	(76)
第六节	皂煮	(79)
第七节	固色后处理	(80)
第八节	柔软处理	(84)
第五章	棉纖維染色	(91)
第一节	散纖維染色设备	(91)
第二节	棉纖維染色	(94)
第六章	紗綫染色	(99)
第一节	染纱设备	(99)
第二节	绞纱手工染色	(107)
第三节	机械染色	(108)
第七章	交軋卷染机染色	(111)
第八章	連續軋染法	(117)
第一节	隱色体軋染法	(118)
第二节	悬浮体軋染法	(126)
第三节	热油染色法	(132)
第九章	硫化还原染料染色	(135)
第十章	其它纖維染色	(142)
第一节	亞麻纖維染色	(142)
第二节	蛋白質纖維染色	(142)
第三节	粘胶纖維染色	(145)
第四节	卡普纶纖維染色	(147)
第五节	维尼纶纖維染色	(149)



第一章 硫化染料的結構特点

第一节 硫化染料发展簡史

染料的应用，在我国有着悠久的历史，古籍史冊中，就有不少关于有色衣着的记载。我国从天然染料植物制得的绿色染料——绿膏，曾行销于欧洲。不过在十九世纪中叶以前，所用的染料，全部是从植物和动物中提取而来的，如从靛叶中提取靛青，茜草中提出茜素，麝脂虫中提出麝脂红，姜中提出姜黄素，苏木中提出苏木色素等。这些天然染料由于产量低、生产成本低，特别是品种不多，色谱不全，染色坚牢度不好，很难满足纺织工业发展的需要。

在十九世纪中叶，欧洲的钢铁工业开始迅速发展，使得合成染料工业相应地发展起来。1856年英国人珀金（H.W. Perkin）制得了可用来染絲的紫色染料——苯胺紫（Mauve），并于1857年投入生产，这可说是合成染料工业的开始。此后，由于很多化学家和工程师相继研究的结果，到目前为止，实际应用的合成染料已达一千种以上。由于合成染料具有品种多、色谱俱全、颜色鲜艳、染色坚牢度好等优点，几乎已代替了所有的天然染料，而且新的品种还在不断增加着。

第一种硫化染料是由特鲁斯特（Troost）在1861年发现的。此后，1873年，法国人克鲁瓦桑（Croissant）和布雷通妮（Bretonniere）将有机物质（如木屑、皮屑、糠屑和兽血等）与硫及多硫化钠在约300°C的高温下熔融，制得棕色的染料，称为卡舒拉瓦耳（Cachou de Laval），可被看作是硫化染料的开始。这种染料可以染棉，染后用重铬酸盐处理可提高它的坚牢

度，在当时曾广为应用；但在染色时染料量耗用较大，一般要用到被染物重量的80%。此外，这种染料的原料成份难以控制稳定，因而成品色泽不一。随着此后硫化染料的发展，便为其它性能更优良的硫化染料所代替了。

1893年，法国化学家维达耳（Vidal）将已确定结构的各种中间体和硫化钠（或多硫化钠）熔融，制得具有较大亲和力的黄棕色、棕色、黑色等硫化染料。但是，这些染料仍存在着一系列缺点，如色泽不纯，日晒牢度低，溶解度差，有气味，很难重复制得同样色泽和浓度的染料，以及染后要用重铬酸盐处理等。

1897年，卡利舍（Kalisher）将氨基苯酚和2，4-二硝基氯苯缩合生成2，4-二硝基4'-羟基联苯胺，和硫及多硫化钠熔融，在有铜盐存在时，制得黑色硫化染料，称为意密达黑FF（Immedial Black FF）。这是一种颜色纯黑，不要求用重铬酸盐处理，且具有良好的洗涤牢度和日晒牢度的硫化染料。

同年，发现了新的硫化代替物——二氯化二硫（ S_2Cl_2 ），应用于合成硫靛染料。在以后的各种专利中，这一方法大量用于合成坚牢度较高的硫化染料。

1900年，维因堡克（Weinberg）和海尔兹（Herz）从靛酚类（Indophenols）和吲达胺类（Indamines）化合物合成了各种蓝色硫化染料。

近年来，硫化染料的制取方法有了很大的改进。硫化方法由高温降至低温，由熔融的固态反应变为溶剂处理，用结晶的硫化钠代替硫化钠的水溶液，所得的产品颜色更为鲜艳，品种更多，而染色牢度也更提高。硫化染料得到了迅速的发展。

我国的染料工业，是从制造硫化染料开始的。约在1932年左右，上海有中孚和大中两厂首先创办，继之又有华元、华安等厂陆续建立，这是我国染料工业的先驱^[1]，但在开始时，只不过用进口的二硝基氯苯水解成二硝基苯酚制造硫化元。这些企业过去一直受着帝国主义和反动政权的摧残，在抗日战争期间大多被迫

停顿。抗日战争胜利后，染料工业虽有所恢复，但规模都较小；同时，由于当时既没有自己的钢铁工业，又没有炼焦工业，因而制造硫化染料的原料煤焦油都仰给于资本主义国家。

中华人民共和国成立以后，在党的正确领导下，有计划有步骤地建立了大规模的染料中间体工厂。1958年以来，我国染料工业发展更为迅速，不仅硫化染料在质量和数量上都有新的发展，而且活性染料也制造成功，并在很短时间内达到了相当高的水平。

第二节 硫化染料的结构概述

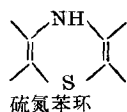
硫化染料是无定形物质，很难得到它的结晶状态，无法得到高纯度的染料来进行化学分析；并且，有人认为熔融所得的染料的成份并不是单一的，它是性质彼此相类似但硫化程度不相同的各种产物的混合物。由于上述原因，人们对硫化染料的结构至今还不完全清楚。

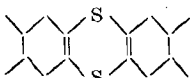
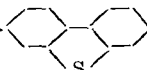
经过菲厄兹-德维德 (Fierz-David) 和许多其他化学家、工程师的长期研究，查明了硫化染料分子内存在的各种键型以及各种环式，并且确认染料的颜色和结构特性之间有很大的依赖关系；但是这些研究主要基于化学反应，并未应用物理方法。硫化染料在硫化钠溶液内的胶体性质和其它性质，都说明这些染料是高聚物。

硫化时，硫进入有机物的分子中，可能成开链结合，也可能成闭环结合，且常兼有两种结合。在硫化染料组成的侧链中，多半含有大量的硫，这些硫以—SH、—S—、—S—S—、—S_x—、—SO—及—SO₃H等基团的形式存在于硫化染料中。

蓝、绿和黑色硫化染料的分子结构中含有硫氮苯环，黄、橙和棕色硫化染料的分子结构中含有硫氮茂环，而红棕色类染料中则有氮苯环。这些环可以在分解相应的硫化染料的产物中找到，

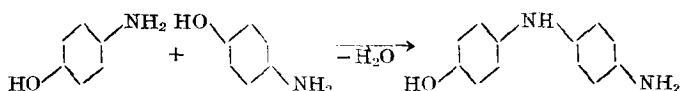
其中硫氮苯环的数量甚至还可以用氯化钛滴定法来测定。这些环的结构式如下：



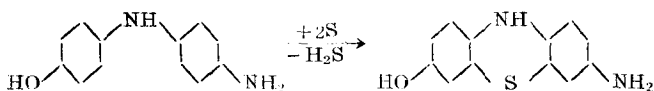
此外，据推测，在黑色、蓝色和绿色染料内含有 , 在纯黄色染料内含有 。在染料分子中，还有作为硫化中间体的环桥（氮蒽、氮杂苯等）。

第三节 硫化染料的形成机理

维达耳精确地研究了硫化染料的形成机理。他认为，反应的第一步是使对苯二胺和对氨基苯酚转变成二苯胺的衍生物：

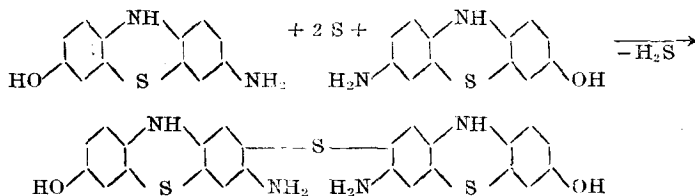


第二步，形成硫二苯胺（放出硫化氢）：

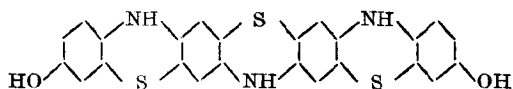


第三步：

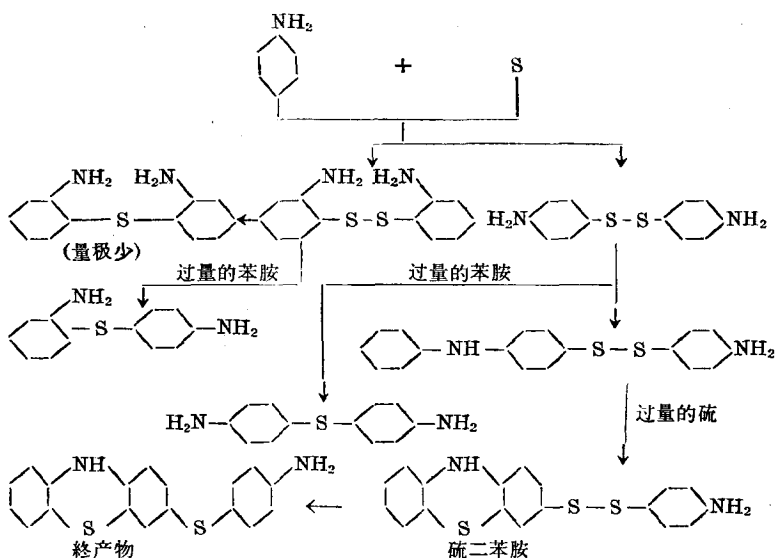
1. 生成蓝色染料（放出硫化氢）：



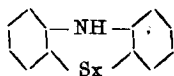
2. 形成黑色染料 (放出氨) :



将硫和苯胺加热可得一系列产物, 终产物是绿色的硫二苯基衍生物。霍特生 (Hodgson) 证明了这个反应是按下式进行的:

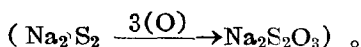


根据对硫化元分解的研究结果, 有人认为在硫化元分子里不是硫氮苯环, 而存在有多硫氮苯的络合物:

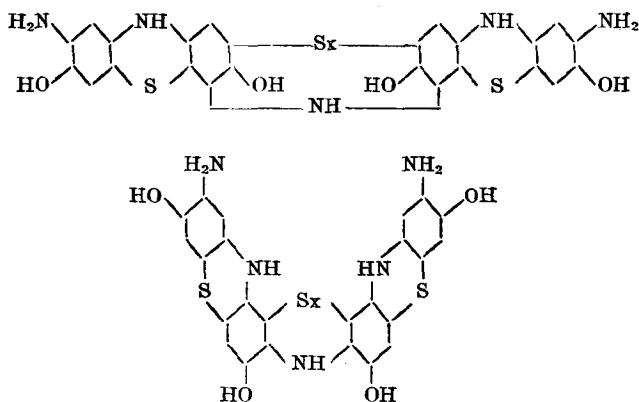


通过二硝基苯酚的还原形成氨基化合物, 在氨基的邻位引进了硫醇基, 形成多硫化短链, 且放出氨, 因而认为在染料分子内具有 $\text{R-S}_x\text{-SH}$ 短链, 在缓慢的氧化作用下, 硫从短链中除去并不妨碍主要的核的变化。在从纯的2,4-二硝基苯酚钠盐和四硫

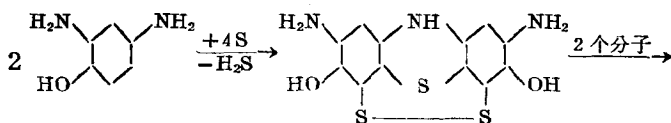
化钠制得硫化元时，几乎可得纯的硫代硫酸钠，因为四硫化钠中的两个硫原子引入染料分子，二硫化钠被氧化而生成硫代硫酸钠

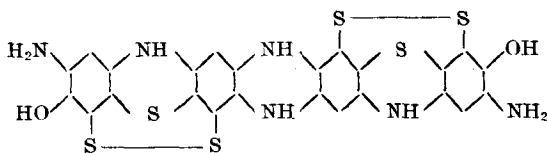


库博塔 (Kubota) 将 Na_2S_x 作用于 2,4-二氨基苯酚和 2,4-二硝基苯酚，发现结合硫的数量和实验时的加热时间成反比，这被解释为结合硫在加热过程中渐渐地消失。染料内多硫链状结合硫的含量超过 30% 时，会加速对棉纤维的破坏；低于 20% 时对棉纤维的破坏作用和加热程度成正比。从二硝基苯酚制得的黑色硫化染料的结构可用下列二式表示：

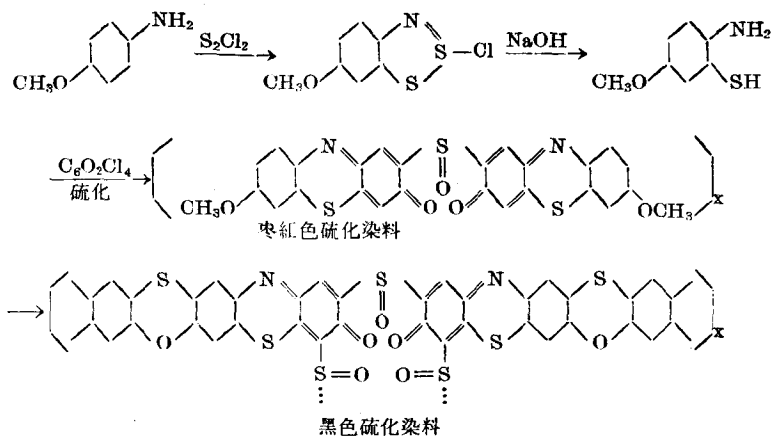


由二硝基苯酚钠盐和多硫化钠按下式进行还原： $\text{R}(\text{NO}_2)_2 + 2\text{Na}_2\text{S}_x + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{R}(\text{NH}_2)_2 + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{S}_{x-2}$ ，式中 R 为芳香基。紧接着很快地硫化而形成黑色染料。推测这种硫化染料的结构如下：





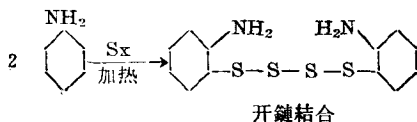
菲厄茲等认为由对甲氧基苯胺制得的枣红色染料经强烈硫化而成黑色染料的过程，是按下式进行的：



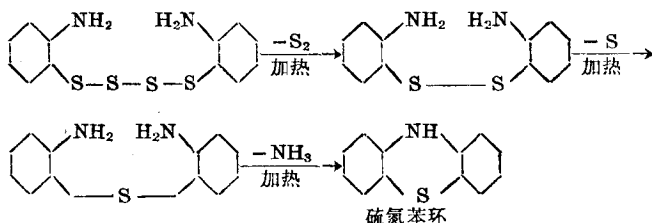
第四节 含 硫 侧 鏈

要研究硫化染料的结构，必须对硫和苯酚或芳香基的作用有明确的认识。硫化作用是极其复杂的，当一个胺类受到硫化时，要经过很多阶段。例如苯胺、对甲基苯胺等的硫化，要经过许多反应阶段：

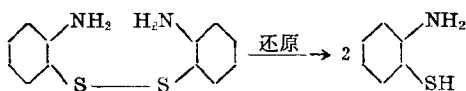
苯胺硫化时，第一阶段是先形成带有不稳定多硫链状产物：



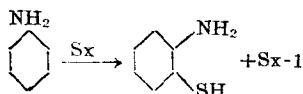
继续加热，则发生缩合作用成为硫氮苯环：



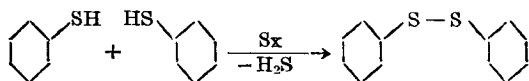
同时，也可能发生分裂作用，产生硫酚：



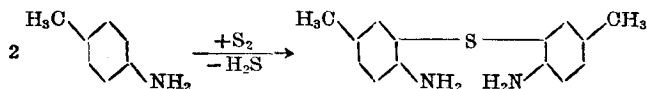
硫酚也可在苯胺硫化时直接生成，因为硫原子特别容易进入氨基的邻位：



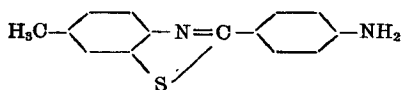
过量的硫作用于硫酚生成二硫化物：



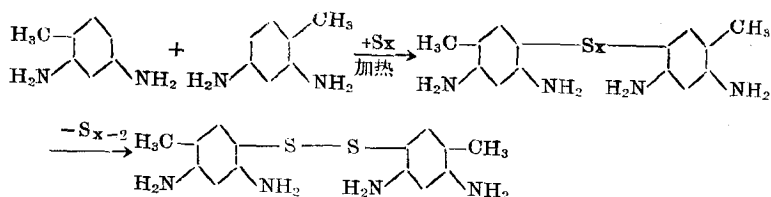
又如对甲基苯胺在140°C硫化时，反应如下：



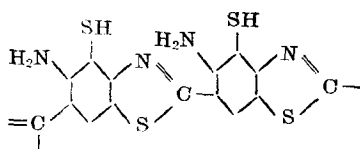
而在175~180°C时，生成硫氮茂环：



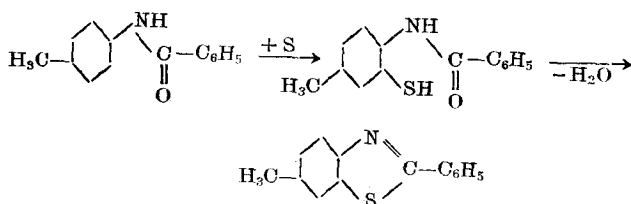
2,4-氨基甲苯加热硫化时, 可得多硫链状化合物; 但它不稳定, 易分解为二硫化物。



硫化时, 如温度在 220°C 或更高些, 由于硫原子进入氨基的邻位, 可形成:

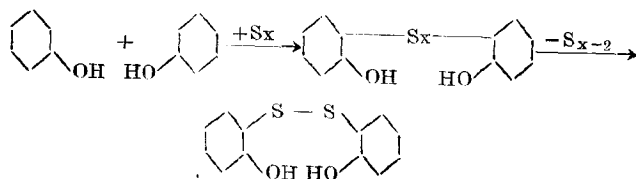


此外, 将已酰化的苯胺衍生物硫化可得:

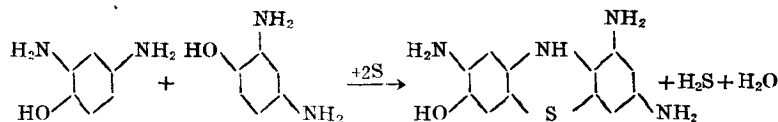


这是制取黄色硫化染料的重要中间体。

苯酚在加热硫化时也可得到含多硫短链的化合物, 但不稳定, 易分解成二硫化物。

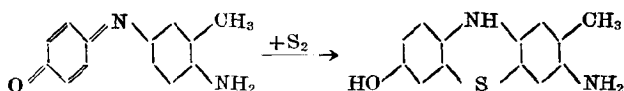


如在较温和条件下将氨基苯酚或更为活泼的化合物（如二氨基苯酚）硫化时，生成硫氮苯环化合物：



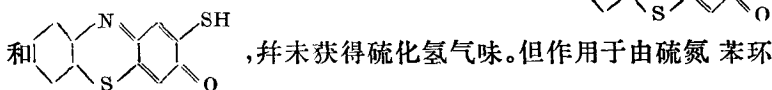
实际上出发原料是硝基化合物。

吡啶苯胺和吡啶苯酚易于硫化生成硫氮苯环，如吡啶苯胺硫化的反应式为：



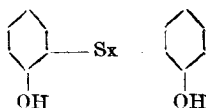
经过精确的测定，证明硫化染料内存在着含硫的侧链。琼斯

(Jones)和里德(Reid)曾将二氯化锡和酸作用于



，并未获得硫化氢气味。但作用于由硫氮苯环组成的硫化染料时，则所有不位于硫氮苯环内的和不直接与环化合的硫全部破坏，而放出硫化氢。因此他们认为，在这些染料中的硫是以多硫链的状态存在着的。染料分子的大小、胶体特性和其它许多性质，都和多硫链架有着密切的联系。

默劳斯(Möhlau)认为苯酚的硫化式为：



式中的x可高达8。他确认由硫氮茂和硫氮苯环组成的硫化染料中存在着多硫链，这是由核外硫原子与环内硫原子化合而成的。他还证明了链的长度的增加以及染料分子的大小对染料色泽并无影响，但和染料的溶解度及其它性质的变化有关。