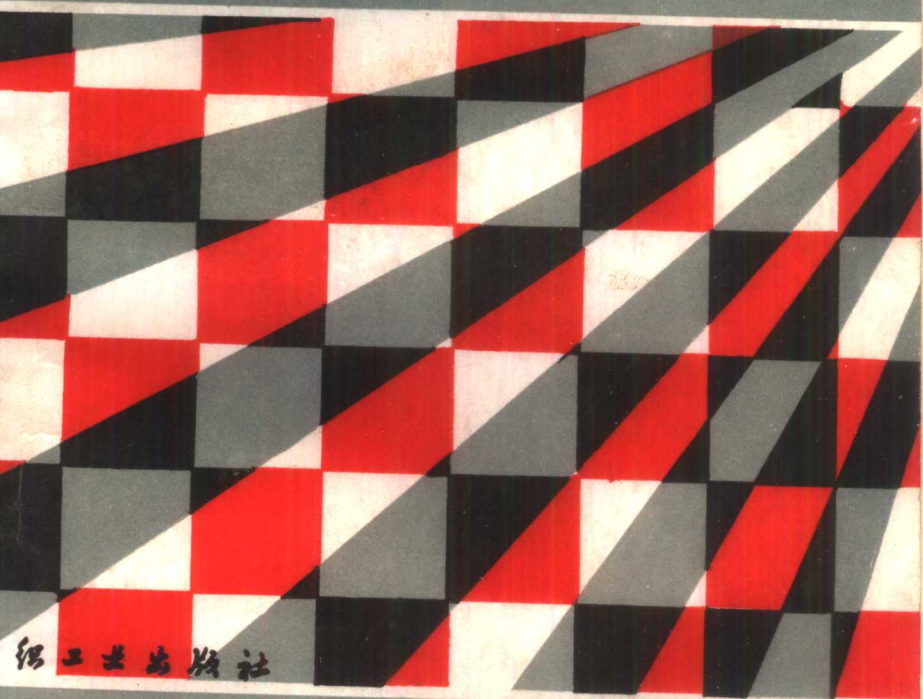


纺织材料

染色工艺现状和发展前景



纺织工业出版社

纺织材料染色工艺 现状和发展前景

〔苏〕B. H. 麦利尼科夫等 编

何联华 译

周祖权 校

纺织工业出版社

内 容 提 要

本书主要根据大量文献和资料编写而成。本专题论文集列举了各种现有的和未来的染色方法。阐述了改进天然纤维、化学纤维及其混纺纤维材料各种染色方法的途径。探讨了运用溶剂、溶剂和水的共沸混合物、液氨、高频和超高频电流、超声波、磁场和辐射技术等加速染色工艺过程的新的先进的方向。

本书可供纺织工业科研人员和工程技术人员参考。

责任编辑：马湘丽

Современное состояние И перспективы развития
технологии крашения текстильных материалов
Б.Н. Мельников, М.Н. Кириллова, А.П. Морыганов
ИЗДАТЕЛЬСТВО «Легкая и пищевая промышленность» 1983

纺织材料染色工艺现状和发展前景

〔苏〕Б.Н.麦利尼科夫等 编

何联华 译 周祖权 校

纺织工业出版社出版

（北京东长安街12号）

纺织工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

87×1092毫米 1/32 印张：9 20/32 字数：214千字

1986年12月 第一版第一次印刷

印数：1—4,000 定价：2.00元

统一书号：15041·1470

封面设计：黄 虹

科技新书目：134 — 187

统一书号：15041·1470

定 价： 2.00 元

目 录

原序	(1)
第一章 染色过程理论概说	(3)
第一节 纤维结构特征和性能	(4)
第二节 在高温作用下纤维结构的变化	(13)
第三节 有机溶剂对纤维结构的影响	(17)
第四节 合成纤维和天然纤维的染料染色性及其 决定因素	(21)
第二章 现有的几种染色方法	(37)
第一节 纺织材料轧染汽蒸染色法的改进	(39)
一、强化浸渍过程	(41)
二、提高水系染色系统的润湿和浸透能力	(43)
三、从纺织材料中排除空气加速浸透过程	(47)
四、浸染方法和浸染装置结构的改进	(73)
第二节 热固染色法	(76)
一、纤维素纤维材料热固染色法	(77)
二、合成纤维及其混纺产品的热固染色法	(94)
第三节 加工工序的联合是加工纺织材料时强化 工艺过程和降低消耗的因素	(113)
一、棉经纱连续染色并同时上浆	(113)
二、织物漂染一步法	(120)
第四节 棉纺织物丝光、精练和染色一浴法	(125)
第五节 纺织材料小浴比染色	(134)
第三章 未来的纺织材料染色方法	(141)
第一节 应用有机溶剂强化染色工艺	(142)

一、在水性染浴中加入有机溶剂·····	(142)
二、在有机溶剂介质中染色·····	(149)
第二节 共沸汽蒸固色工艺的应用是创建通用的 织物一步法染色工艺的基础·····	(166)
一、共沸混合物的选择及其对纤维和染料 的影响·····	(167)
二、织物共沸蒸气染色工艺·····	(178)
第三节 液氨在纺织物染整过程中的有效应用·····	(199)
一、液氨性能·····	(199)
二、经液氨处理的纤维素纤维的结构·····	(201)
三、液氨在染色过程中的应用·····	(210)
第四节 为创建崭新的染色新工艺和新技术,应 用强电磁场、辐射技术和其它物理及化 学方法加速染色工艺过程·····	(239)
第五节 合成纤维气相染色的现状和发展前景·····	(262)
参考文献·····	(284)

原 序

苏联共产党第二十六次代表大会决议规定第十一个五年计划将大大提高各个工业部门，特别是生产日用消费品的工业部门的产品产量。只有通过利用加强发展生产的因素才能达到预定的目标。为了适应大大加快纺织材料染色工艺过程的需要，就必须竭尽一切可能运用基础性科学的成就，以便彻底改变染整生产的技术和工艺。

鉴于上述情况，本书与以往出版的书籍不同。过去一些书籍把理论问题和实际问题分开解决，也就是，或者对染色工艺过程的物理化学原理进行深入的理论分析，或者对改进染色工艺和技术、扩大染料、纺织助剂和纤维材料的产量和品种的问题等进行探讨，而本书则企图将上述一些观点结合成为统一整体。

本书是在尽量收集国内外高等学校和专科学校实验数据和理论资料的基础上汇编而成。

当然，由于本书篇幅所限，不可能将专题论文集中涉及的所有解决问题的各种各样方法都反映出来。不但如此，就是问题的选择也带有一定的主观性。换言之，作者不想阐述迄今大家都知道的所有改进纺织物采用个别染料染色的工艺技术，而提出方向在于集中解决适用于所有纤维和各种染料的染色过程的效果的提高。这就决定了全书贯穿这样的想法，现在有可能在利用染色过程新的工艺介质，以及在染色时对纤维或纤维上附着的染料有影响的新方法的基础上，大大提

高劳动生产率，同时提高产品质量，节约热能和电能，节约水和其它物质-技术资源。

在未来的染色方法中，特别重视共沸技术、液氨及有机溶剂的应用，以及各种物理和物理化学引发染色过程的方法的应用(如高频和超高频电流、磁场、等离子体、辐射技术)。

更远的展望，将要实现目前正处于实验室和半生产阶段的气相染色，预计这种染色方法将具有很多技术、经济 and 生态学方面的优点。本书对此将有所阐述。

作者清楚地知道，在一定的较小篇幅内，难以揭示和系统地介绍现有的改进染色过程的理论和工艺观点。很多资料未能载入，有些资料没有获得应有的展开。因此作者衷心感谢对本书的批评建议，并将在今后的论著中进一步修订补充。

第一章 染色过程

理论概说

很多世纪以来凭经验进行染色，只有在1859年在瑞士苏黎世出版了第一批专业书籍中的一本，零星地总结了染色过程理论实质方面观点。这本书名为《染色理论方面的动力学和实践的贡献》〔1〕。因此120多年来试图揭示染色的物理化学过程，目的是确定能控制染色过程的各种因素和参数，并预报染色的技术结果。按照第一批有关染色方面的假说，长期以来认为，所有纤维都是多孔性的，而各种纤维在孔的数量和大小方面都有所不同。在液体，特别是热的化学药品溶液的作用下，细孔放大，染料透过细孔进入纤维，在冷却时附着在纤维上，这时细孔重新闭合。因此提出染色过程是一个纯粹的机械过程。

维特 (Витт) 和格奥尔基耶维奇 (Георгиевич) 坚持这样的观点，纤维和染料在染色时形成固体溶液，因此染料溶于纤维群中比溶于水要好。

早在18世纪，另一些专家在对比染色过程和酸碱之间反应后，虽然还不能证实预料染色过程是由于纤维与染料之间化学作用所造成。这里基于毛纤维含有酸性基和碱性基，以及所有染料都有酸性或碱性一类化学性质的官能团，因此认为染色过程不是别的，而是染色盐的形成。

迄今还没有关于染料和纤维的化学结构方面的正确概

念，所有这些染色过程机理的解释仍只是一种假说，不能成为有证据的理论。

近代染色过程方面的观点，是以纤维有选择性地吸附染料为基础，从详细研究纤维-染料-辅助材料-外部环境复杂的多因素系统中得出结论。很多论著^[2~5]总结了国内外有关染料在溶液和在纤维中的质量和数量状况，以及染色过程的各个阶段，包括染料在溶液中扩散、染料被纤维表面吸附、染料的内部扩散以及固着在聚合物的活化中心上等方面的资料，详尽地探讨了这些系统的各种情况。

本书只探讨有关正确掌握现有的染色工艺过程，揭示改进染色工艺过程的途径，以及创建崭新的工艺解决方法方面的染色理论问题。

第一节 纤维结构特征和性能

纤维材料包括天然纤维，人造纤维和合成纤维三大类，在化学结构和物理结构方面差异很大，因此在性能和应用范围方面也有所不同。在这三大类纤维中，特别是化学纤维的品种最多。然而，在说明纺织工业原料基地进一步发展趋势时，必须指出，现在和未来的2000年时，最大宗的纤维品种如下：天然纤维——棉、麻、羊毛；人造纤维——粘胶、醋酸酯；合成纤维——聚酯、聚酰胺、聚丙烯腈。这些纤维的世界产量及其比重的相对变化情况如表1所示^[6]。纺织纤维的结构，物理机械性能和吸附性能如表2所示^[3, 7~10]。

化学工艺师在开拓新型纤维方面所作的工作，未能为最近将创造某种大宗的新型纤维提供基础。同时为了使个别类型的纤维材料具有所需性能，或是应用已知聚合物新的结构

变形方法，或是拟定新的工艺方法，它们能使纺织品具有所需的服用性能。

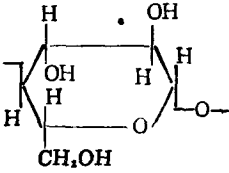
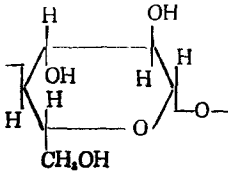
表1 世界纺织纤维产量 (10⁶t)

年 分	纤 维				
	棉	毛	再生纤维素	合 成	总 计
1980	12.5	1.8	3.7	12	30
2000	13.5	2.0	4.0	25~30	45~50

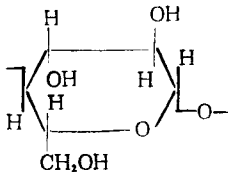
由表 2 可见，天然纤维的聚合度和相对分子量最大。所有天然纤维，无论是植物纤维（纤维素纤维），或是动物纤维（羊毛、丝）及有些人造纤维（粘胶、铜氨）具有大量的与水相互作用的活性基团。这就决定了天然纤维材料具有相当高而均匀的含水量，以及在水中膨胀的性能。

合成聚合物制成的纤维与天然纤维不同，具有尺寸很小的分子（聚合度要小1~2个数量级）及少量亲水基团。相应地合成纤维的大分子结构比较紧密。研究X射线结构证实了合成纤维大分子伸直度较好^[7]，说明如聚酯纤维的链等同周期等于1.075(nm)，比完全拉伸的链的等同周期(1.09nm)稍小些。聚合链紧密连锁，不形成大量空隙，并保持范德华力的作用所特有的正常距离(0.315nm)，因为一个分子的凸出部分正好处于另一分子的凹处。聚酰胺纤维结晶区的等同周期与完全拉伸的链的等同周期一样，这表明大分子具有平滑、之字形的外形。证明相邻大分子的CO—和NH—基之间存在氢键是氧和氮原子间的距离(0.28nm)小于产生范德华力的距离，此距离几乎与其它晶体中的氢键相联的这些基团之间的距离相一致。

表2 纤维材料

项 目	纤	
	棉	麻
纤维结构 化学通式 基本单元	$X(A)_nY$ 	
端基X, Y	—OH	—OH
聚合度 $n(10^3)$	10~15	36
相对分子量 (10^3)	1600~2400	5832
结晶度	0.58~0.73	0.75~0.80
纤维的光学各向异性指标	0.047	0.067
空隙总容积(%)	6.6	—
内表面值(m^2/g)	—	—
按氮吸附量	1.7	—
按水蒸气吸附量	137	—
纤维性能		
断裂负荷 (N/tex)	0.24~0.35	0.40
湿态强力变化 (%) (“+”为增加, “-”为减少)	+20	+10
相对断裂伸长 (%) (干态)	7~6	3
弹性(%)	36	—
标准条件下回潮率(%)	7~8	11.9
纤维在水中膨胀时容积增长(%)	36~46	—
浸透积分热 (J/g)	41.7~45.8	—

结 构 和 性 能

维	
粘 胶	羊 毛
	$-\text{NH}-\underset{\text{R}^{\text{①}}}{\text{CH}}-\text{CO}-$
$-\text{OH}$ 300~350 49~57 0.35~0.45 0.026~0.044 1.5 1.0~1.9 204~287.9 0.14~0.26 - 37... - 55 10~23 30~75 11.0~13.5 95~120 104.3	$-\text{NH}_2, -\text{COOH}$ — 60~1000 0.43~0.67 0.010~0.012 1.0 0.96 206 0.10~0.16 - 10... - 22 28~48 — 17.0 36~42 112.5

项 目	纤	
	三 醋 酯	聚 酯
纤维结构		
化学通式	$X[A]_nY$	
基本单元	$-C_6H_4O_2(OCOCH_3)_2-$	$-O-C(=O)-\text{C}_6\text{H}_4-C(=O)-O(CH_2)_2-$
端基X, Y	$-OH$	$-COOH, -CH_2CH_2OH$
聚合度n	250~550	80~120
相对分子量 (10^3)	72.5~160	15~20
结晶度	0.15	0.33~0.70
纤维的光学各向 异性指标	0.005	0.188
空隙总容积(%)	1.9	1.2
内表面值(m^2/g)		
按氮吸附量	0.4~2.1	0.3~0.5
按水蒸汽吸附 量	40.7~58.8	29.6
纤维性能		
断裂负荷 (N/tex)	0.10~0.16	0.40~0.67
湿态强力变化 (%) (“+” 为增加, “-” 为减少)	-30--- -33	0
相对断裂伸长 (%) (干态)	20~28	16~28
弹性(%)	80	90
标准条件下回潮 率(%)	2.5~4.0	0.4~0.5
纤维在水中膨胀 时容积增长(%)	12~18	0.5~1.5
浸透积分热 (J/g)	—	5.8

①R为碳氢, 含羟基的基团, 具有碱性。

维

聚 酰 胺	聚 丙 烯 腈
$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{CO}-$	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ CN
$-\text{NH}_2, -\text{COOH}$	$-\text{CH}_3$
150~210	500~1150
15~22	40~80
0.30~0.61	—
0.059~0.060	0.004~0.006
1.6	—
0.3~1.6	1~2.2
45.0~100.2	19.7
0.36~0.63	0.32~0.50
-10---15	0---20
22~46	16~22
100	85
4.5	1.0~2.5
10~12	2~6
31.7	—

然而，在纤维精细结构内，除了排列紧密的结晶区，还包含着非结晶区或无定形区。对比所列各种纤维的结晶度指标(见表2)，可看到虽然聚酯纤维的数值分散性大(这是由于聚合物制备条件及分析方法不同所致)，但从总的来看，这些数值都比三醋酸纤维的相应值高。

最近的论著^[11]提出一种假设，不是两相，而是三相模式的聚合物是最现实的，据此纤维除了有结晶区和无定形区之外，还有一个过渡区。过渡区链分布的整齐度最大，但这里还没有发生结晶，因此过渡区是非常不稳定的。同时过渡区在染色过程中起了重要作用：链的活动性随其变化形态而变化，这不仅影响染料在纤维中的扩散系数，而且影响染料对纤维的可接近性。而这些参数在很大程度上又决定了染色速度。

可以采用两种独立的方法，X射线照射检查和红外光谱检查，对比晶体检查结果，即可确定纤维内过渡区的比例。采用X射线对在不同温度下变形的聚酯纤维进行试验研究，结果表明，纤维的结晶度随变形温度的提高而稳定增长^[11]。按红外光谱吸收的峰值测定结晶度所得结果实际不变。由此可见，X射线照射分析法能获得有关纤维真实的结晶度，可是按照红外光谱吸收峰值测定结晶度，这种方法不仅说明纤维中结晶区的比例，而且也说明了纤维中过渡区的比例。参考文献[9]所援引的资料也证实了这个情况，据此按X射线照射法所测得的聚酯纤维结晶度为0.48，而采用红外光谱分析法则为0.65。

聚丙烯腈纤维与其它合成纤维不同，在高度拉伸的情况下并不表现出明显的结晶度。显然，这是由于不同链段的氰基随意状态所造成其结构的几何不规则^[2]。由于温度升高

时聚合物难以结晶，聚丙烯腈纤维的X射线照片不清晰，漫射，同时含有非定量的结晶相。甚至在缺乏高度结晶和吸湿相当多（与聚酯纤维相比）的情况下，由于聚丙烯腈纤维活化基团少，以致染色困难。因此无论在苏联或在其他国家，在丙烯腈和乙烯基吡啶，醋酸乙烯酯，以及丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯及甲叉丁二酸酯接枝基础上生产共聚纤维，首先具有很松散的结构，其二，由于加入任何一种官能团，提高了对酸性染料、阳离子染料或分散染料的亲和力。

天然的羊毛纤维在结构和性能方面与合成纤维区别最大。羊毛的主要组成物质是角蛋白质，属于高分子蛋白质，由肽键联结的氨基酸基团（约18~19个）组成。角蛋白质的聚肽链具有大量含有一COOH， $-\text{NH}_2$ ， $-\text{S}-\text{S}-$ 等活性基团的侧枝。借助范德华力，氢键及化学键（盐键，胱氨酸键）将链联结起来，其能量超过范德华力和氢键的能量9~49倍。这就导致羊毛的角蛋白质成为具有单一空间结构的横向交联的聚合物。在聚肽链形状方面几个角蛋白质的结构有所不同。天然羊毛的角蛋白质处于 α -螺旋结构，其特征是聚肽链具有正规的卷曲度。当纤维拉伸（约1倍）同时承受蒸汽或热空气处理，卷曲链伸直时形成角蛋白质 β -折叠结构。角蛋白质中间结构也可能存在。

在说明纤维素结构时，应当指出，现在认为纤维素是一种结构很不匀的，但立构规整的高取向聚合物。采用各种方法测得的整齐区和不整齐区之间的数量比在0.58~0.80之间波动。而且必须指出，麻纤维素比棉纤维素的相对分子量和结晶度都高。麻纤维素大分子的排列比棉更要紧密。因此麻纤维的亚微观细孔的尺寸小得多，以致染料难于渗入纤维内部。