

15989

染色物理化学

中 册

(英) T. 維克斯太夫 著

董亨榮 水佑人 譯

中国財政經濟出版社

15989

染色物理化学

中 册

(英) T. 維克斯太夫 著
董 亨 榮 譯
水 佑 人
王 菊 生 校

中国财政经济出版社

1962年·北京

THE PHYSICAL CHEMISTRY
OF DYEING
BY
THOMAS VICKERSTAFF

• 1954 •

染色物理化学

中 册

(英) T. 維克斯太夫 著

董 亨 榮 譯
水 佑 人
王 菊 生 校

*

中国財政經濟出版社出版

(北京永安路18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} • 5^{20/32}印张 • 143千字

1962年2月第1版

1962年2月北京第1次印刷

印数: 1~2500 定价: (10) 0.90元

統一書号: 15166 • 071

染色物理化学

中 册

(英) T. 维克斯太夫 著
董 亨 荣 译
水 佑 人 校
王 菊 生 校

中国财政经济出版社

1962年·北京

THE PHYSICAL CHEMISTRY
OF DYEING
BY
THOMAS VICKERSTAFF

• 1954 •

染色物理化学

中 册

(英) T. 維克斯太夫 著

董 亨 荣 譯
水 佑 人
王 菊 生 校

*

中国財政經濟出版社出版

(北京永安路18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} · 5^{20/32}印张 · 143千字

1962年2月第1版

1962年2月北京第1次印刷

印数: 1~2500 定价: (10) 0.90元

统一書号: 15166 · 071

目 录

第六章 纖維素及直接染料	(5)
一、纖維素	(5)
二、纖維素纖維直接染料染色	(11)
三、直接染料的結構和直接性产生的原因	(11)
四、染料的直接性和粒子大小	(23)
第七章 纖維素-直接染料染色平衡	(34)
一、直接染料染色的可逆性	(34)
二、理論处理	(35)
三、扩散吸附	(38)
四、单分子吸附	(39)
五、纖維素吸附直接染料的飽和值	(47)
六、染料亲和力的实验測定	(51)
七、染物的影响	(61)
八、温度的影响	(75)
九、电解質的影响	(80)
十、染浴pH值的影响	(92)
十一、染料混合物的吸附	(93)
十二、电效应	(98)
第八章 纖維素-直接染料染色动力学	(109)
一、纖維素中的扩散	(109)
二、直接染料在纖維素中的扩散系数	(118)
三、染色速率	(123)
四、直接染料的相容性	(128)
五、染物对染色速率的影响	(131)
六、直接染料的迁移	(133)
第九章 纖維素-还原染料染色	(136)

一、引 言	(136)
二、还原染料分散体的制备和性质	(137)
三、还原染料的还原	(139)
四、纖維素吸附还原染料隐色体	(158)
五、还原染料的氧化和皂煮	(175)

第六章 纖維素及直接染料

一 纖維素

紡織纖維的实际染色工艺中，数量最多且具有共同染色性能的染色物質是植物性纖維。天然植物纖維中最重要的是棉花，但是亚麻及称为韌皮纖維的其他纖維包括黃麻、大麻、罗布麻以及相类似的木質纖維物質也常在紡織工业上大量应用，然而进行染色較少。近年来植物性纖維一类由于粘胶和銅氨等人造纖維的加入而扩大了，这些人造纖維从性質上来說仍是植物性的，系由木浆或棉短絨等制成。

虽然这些不同的纖維在染色性能上有所差异，而且有时差异很显著，但它們在很大程度上表现出共同的相似性，这可以从下述因素来说明：即所有植物性纖維的主要化学組成是纖維素。纖維素以最純淨的状态存于棉花中，棉纖維中虽也含有木質素和蜡質等杂质，但为数很少，而在韌皮纖維中則較多。純淨的纖維素是炭水化合物，几乎可定量地水解成葡萄糖，海华斯（Haworth）及其他研究者的研究曾指出：纖維素系由很长的葡萄糖剩基鏈組成，如图58所示的形式相連結：

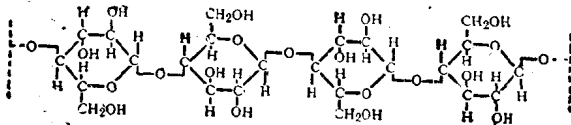


图58 纖維素鏈

曼耶、麦克及曼耶和米斯奇的伦琴射綫測定結果指出：在纖維素的晶体中，长鏈系平行地排列，以一定間距分隔，如图59的形状（見馬許Mars和伍德Wood的著作）。

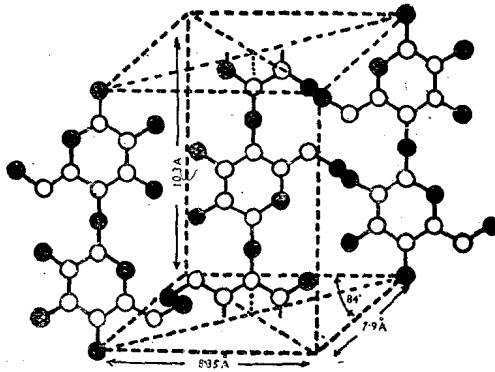


图59 纖維素中纖維素鏈雙糖的空間排列

在水中膨化的纖維素，其分子鏈之間的間距是相同的，但葡萄糖剩基繞鏈軸旋轉一定的角度，以和水分子相适应。从这一模型可以看到十分重要的一点是：由于鏈中葡萄糖剩基系处于相互倒置分布，如此纖維素大分子基本环节中任何官能基团在任何葡萄糖剩基上均处于相同位置。这一間隔距离相当于 10.3 \AA ，如后所述，这一間隔距离是决定染料对纖維素的染色特性的一个很重要的因素。

纖維素鏈的长度曾为縝密研究的对象，为此目的，采用了化学分析、伦琴射綫衍射、粘度測定及沉降法等，虽在所得結果之間显示出很大的差异，但可以无疑地認為：纖維素鏈至少含有百个以上，甚至千个以上的葡萄糖剩基。对这些結果进行詳細的分析，从染色观点來說意义不大。但可以指出，不同来源的纖維素鏈的长度是不同的，同时，紡織化学加工过程中，特别是漂白过程中，常会使纖維素发生降解，而使鏈的平均长度减低。再如在人造纖維制造过程中，不論用銅氨法和粘胶法，纖維經溶解（或成粘胶液）、紡絲及凝固后，均使纖維的鏈的长度較原来的纖維为短，鏈长度的减短，常使断裂强度和刚性减少。由于这一原因，所以在实际中掌握鏈的长度是很重要的。測定纖維在銅氨溶液中的粘度的方法，虽然是測定鏈的长度变化的簡便方法，但曾經過良好标定，可以采用。目前这种方法在纖維素紡織品强度測量中已普遍应用，而成为測定法的典

范，关于这一方法的詳尽的論述曾由克立本 (Clibbens) 及立德爾 (Little) 所提供。^①

各种纖維素纖維在伦琴射綫測定中，常显出不同結晶程度。如苧麻常得出非常良好的明显照象图，含有很多明显的点子，因此一定含有很大一部分纖維素結晶体的；棉纖維常得出較为散乱的图象，这可能由于晶体沿着纖維軸而呈螺旋状排列所致；粘胶纖維所得的照相图象更为散乱，但供专门目的要求的高度牵伸的高强力人造纖維，則显示出較为清晰的伦琴射綫图和明显的結晶性。現在一般認为这些纖維都是由一个連續的纖維素鏈网所組成，而这些鏈在某些場所相处一起而形成規則的排列，这种規則地和紧密地排列着的纖維素鏈可以称为晶体或微胞，它們埋藏于化学性質相似的无定形部分中。这一观点，曾在第一章中述及。从染色观点看来，水中膨化的纖維中，微胞間的孔隙大小如何，是纖維結構最重要的特性，因为微胞之間的孔隙控制了染料分子可能滲入纖維的最大的尺寸，同时也控制了微胞的表面積，而微胞的表面積直接关系到纖維吸收染料的最大值。关于染料分子能否滲入微胞的紧密排列結構部分（即結晶部分——譯注），尚无所証明。

測定纖維素的孔隙大小會有各种方法。麦克拜因和基斯脫尔 (Kistler) 在假設这些孔隙的形状近似于毛細管的前提下，測定了替代賽璐玢薄膜孔隙中水份所需氮气的最小压力，发现其孔隙半徑为 $20 \sim 30 \text{ \AA}$ 。曼耐固得、維脫司 (Viets) 及摩頓 (1) 从其他不同方法測得为 26 \AA 。麦克拜因及基斯脫尔发现：干燥的賽璐玢实际不为乙醇、戊醇、二甲苯及苯胺所透过，因为这些溶剂不能使纖維膨化，然而假如賽璐玢先用水浸过，那末乙醇就容易透过，其他溶剂也同样可以透过。根据这一情况，麦克拜因等認为：在干燥的賽璐

① 在苏联控制纖維素纖維紡織品的牢度，系采用測定纖維素在銅氨溶液中的比粘度方法，即根据不同对象，測定欲測纖維材料 0.1% 或 0.5% 銅氨溶液的比粘度，以厘泊表示。第一个方法 (0.1% 銅氨溶液) 系苏联麻紡織研究院 (НИИЛБ) 制定，粘度測定系在奧斯华粘度計中进行；第二个方法系苏联中央棉紡織研究院 (ЦНИХВИ) 制定，在这一方法中，粘度測定系在特制的粘度測定瓶中进行。——俄文譯本注

玢薄膜中，不存在孔隙，仅在纖維膨化后才有存在，这些結果与波頓、迪菲、福塞其尔和摩頓的观点是相一致的。他們認為当水进入纖維后，渗透压迫使长鏈相互移开，而鏈的这种移动，仅能在纖維的不整列部分产生，膨化的纖維就是由张开的鏈网所联系起来的紧密結晶部分所組成。而染料分子就有可能从开口的鏈网部分透入。摩頓曾观察到粘胶纖維在用有机溶剂膨化时，其情况与賽璐玢的情况相同，普萊斯頓测定了粘胶纖維用水和有机溶剂处理后截面的增加程度，其結果相同。法萊依-維斯林也曾测定过微胞間的空隙，他将纖維先以金及銀盐溶液浸漬，然后用氢肼或光使这些盐还原，再从金属沉积物的二色效应及伦琴射綫衍射效应测定，发现孔隙大小約为 100 \AA 。最近亨脫 (Hunt)、勃萊茵 (Blaine) 及罗文 (Rowen) 曾从棉短絨对氮的吸附的研究，测定了平均孔隙大小及大小分布情况，結果認為：經水膨化的棉纖維所含孔隙半径平均約为 16 \AA ，同时大小的变化范围很狹；同样，棉纖維在用烧碱溶液膨化时孔隙稍大，平均半径約为 20 \AA 。馬達拉斯 (Madras)、麦克英托許 (McIntosh) 及馬遜 (Mason) 曾测定賽璐玢的可渗透度，結果認為賽璐玢每平方厘米含有半径为 14 \AA 的孔隙数为 9×10^2 ，根据导电测定法获得較大的孔隙半径約为 30 \AA ；同时作者指出：这两种結果的差异是由于纖維內有紧閉的孔隙存在所致。綜合以上所述，可以作出下面的結論：水中膨化的棉纖維素中平均孔隙大小在 $15 \sim 30 \text{ \AA}$ 之間，而这种孔隙大小已足以允許染料分子透入。华而可 (2) 对这一問題进行解叙中，認為孔隙的数值应为 $40 \sim 60 \text{ \AA}$ 。

关于不同种类纖維素間的孔隙大小差异的直接研究还进行不多，各种不同纖維吸收水份的数量，可作为这种差异的某些論据，波頓及摩頓曾作过测定，其結果如表20所示。

表20 各种不同纖維素材料吸收水份情况

材	料	吸收情况 (每100克纖維素吸收水克数)
粘胶薄膜		~120

銅氨薄膜	~90
粘膠纖維	85~105
美棉經絲光 (无張力)	56
美棉經絲光 (有張力)	46
亞 麻	46
美 棉	42
苧 麻	42

摩頓对纖維在酒精溶液內吸附染料的研究，可对不同种类纖維素間孔隙大小进行更直接的对比。各种纖維在水膨化状态下，均可从酒精溶液內吸收直接染料，但在未膨化状态下，粘膠纖維及張力絲光棉几乎完全不沾色，而銅氨纖維及天然纖維素一般均象膨化状态一样很易吸收染料。很清楚，上述这些結果与吸收水份的測定結果之間存在一定差异。最近摩頓的結果曾由梅脫納 (Meitner) 加以肯定，他曾应用印花方法測定銅氨及粘膠纖維持留酸性染料聚集体的能力，以研究銅氨纖維及粘膠纖維的孔隙大小間的差异，曾发现許多染料可被粘膠纖維持留而在銅氨纖維中却很易去除，这是由于銅氨纖維有較大的孔隙所致。在这种实验条件下，棉纖維的性能与銅氨纖維相似。

尼尔和斯坦福林从染色实验及其他方法中測定过纖維素的总表面积。他們从染色实验所获得的饱和值将在下一节中討論。海里斯和潘凡斯 (Purves) 曾將纖維素纖維以乙基亚鉍盐在乙醚中进行处理，以获得纖維素鉍盐，这样纖維素晶体表面上羟基中的氢原子就为鉍所替代，曾經証明乙基亚鉍不能渗透进入微胞，而仅与纖維素表面部分发生作用，这样將所得的纖維素鉍盐再用碘化甲烷处理，即得甲基纖維素，測定甲基含量就可获得纖維素表面积的大小，根据測定結果算得絲光苧麻及銅氨纖維的表面积都为 4×10^5 厘米²/克。霍卫尔 (Howell) 和乔克生 (Jackson) 曾应用对沉积于棉过滤紙的鉍盐进行吸收光谱測量的方法，得到的表面积值为 1.4×10^5 厘米²/克，而斯大姆 (Stamm) 从木材纖維素吸收水份測定，发现表面积值为

3.1×10^5 厘米²/克。

馬達拉斯、麥克英托許、馬遜等對賽璐玢內孔隙數目及半徑的測定數據，得到較大的內部表面積 56×10^5 厘米²/克，這一數值與其他測定結果有較大的差異，一般結果認為平均表面積值約為 3×10^5 厘米²/克。假如沒有克倫克的數據 46×10^5 厘米²/克（這個數字是克倫克在發展染色理論時，應用尼爾對直接染料在纖維素上擴散及平衡吸收數據而計算出來的表面積），那麼馬達拉斯等的數據就可不予重視。海里遜（Harrison）曾對這一數值提出意見，認為太大，假如結合孔隙半徑數值為 30 \AA 進行簡單計算，即可看出這數值的确太大。我們如假設一賽璐玢薄膜由長為 l 的圓柱孔隙所橫貫，而 l 較薄膜厚度 t 大 K ， K 為扭曲因素。由此可以看到，孔隙的截面積以薄膜的總表面積的分数表示，則

$$F = Sr\rho/2K$$

其中：S——孔隙的總內表面積；

r——孔隙半徑；

ρ ——乾燥纖維的比重。

代入數值 $r = 30 \text{ \AA}$ ， $S = 4.6 \times 10^6$ ， $\rho = 1.5$ 及 $K = 1$ ，則 F 的數值應為 1.04。換言之，整個薄膜的表面是多孔薄膜，這顯然是不可能的，因此不是表面積或孔隙半徑計算太大，就是孔隙十分扭曲。在上述實驗數據的範圍內改變孔隙半徑大小所得效果不大，但若將表面積降到 3×10^5 厘米²/克，則計算出僅有 7% 的賽璐玢薄膜表面係由毛細管孔隙所佔據，這一數值似乎較為合理，假使要得到相同結果 4.6×10^6 厘米²/克，則必須把扭曲因素 K 增大至約為 10（這是不可能的），由此可見，克倫克估算的表面積是太大了。

上述有關纖維素染物的概述，可歸納成如下幾個要點：

1. 纖維素纖維係由綫狀葡萄糖聚合物組成。
2. 鏈上等同原子（基團）間的間距為 10.3 \AA 。

3. 水膨化纖維含有半徑為 $20 \sim 30 \text{ \AA}$ 的孔隙，其大小已足以使染料分子進入。

4. 纖維素纖維的总表面积約为 3×10^5 厘米²/克。

二 纖維素纖維直接染料染色

纖維素纖維的最簡單染色方法乃是应用直接染料的染色。应用直接染料染色时，纖維置于中性染料水溶液中，并加入电解質，如氯化鈉或硫酸鈉等，温度在80~90°C，这样染料就很快被纖維所吸收，而获得具有一定水洗牢度的染色品。直接染料中各种染料在染色性質上有一定差异，如有些染料的染色品用水很容易将染料从纖維上洗去，同时在染色过程中需加入大量食盐以使染浴有相当的吸耗，而某些染料則仅需很少量食盐便可染得很好，同时在水洗时有較高的牢度。对于前一种类染料常称为染料对纖維仅有較低的“直接性”，而后一种类的染料則有較高的“直接性”。其次，染料在它們对温度的性能上也常显出很多不同，有些染料即使在室温下也可使纖維染色，而有些染料在这种情况下几乎不发生染着，在化学上此类染料的大部分都是芳香偶氮化合物，染料的水溶性取决于在芳环上引入磺酸基，一般均呈鈉盐形式应用。

很大数量的含磺酸基芳香偶氮染料可以很好地染羊毛，但对纖維素几乎完全不着色。因此，很显然，能染纖維素的直接染料必定具有某些补充特征。关于染料对纖維素的直接性的原因曾經是很多研究的对象，根据这些研究发现直接性是与染料的分子結構密切相关的。

三 直接染料的结构和直接性产生的原因

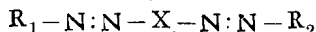
直接染料对纖維素纖維的直接性的研究，曾因对直接性缺乏确切的定义而产生很大困难。早期研究者曾按照染料在某些特定条件下是否染着纖維而将染料分为直接性的及非直接性的两类。自然，这样划分是不够滿意的，因为过了一些时候，发现了某些染料的直接性具有中間性質，这样就使直接性和非直接性的分类消失了明确的界限。

在这一方面，虽然曾經作了許多研究，但是迄今尚未对直接性作出进一步的精确的定义。这可能是因为大多数的研究者都专心于染料的化学結構問題的研究，满足于测定平衡时染料在纖維和水溶液之間分布情况，及染料的染色速率等等，用这些测定来比較染料的性質。而这些测定常在随意选定的条件下进行，因而很少有绝对值。

魯格里曾企图对直接性作定量的描述，他曾对直接性下了定义：在特定条件下，纖維对染料的吸收性与退吸性之差，用百分率表示，即染料在水溶液中为纖維吸收的百分率，减去染料被水从纖維上洗下的百分率。但直接染料的吸附是一个可逆过程，所以这种测定也完全是随机的和不可靠的。由于直接性的定义缺乏一致肯定性，虽然一般性的原理已經确定，但直接性和染料結構的联系还是經驗性的，仍缺乏精确性。

本書前几章中曾指出：染料吸附过程中，自由能或化学位改变是直接性的定量指标，这种数值可应用第三章及以后推导的方程式算出，有关这种测量方法，很早曾由华而可及其他研究者所建議，但当时并未企图使用在定量計算上。

大部分商品直接染料的結構，具有以下通式：

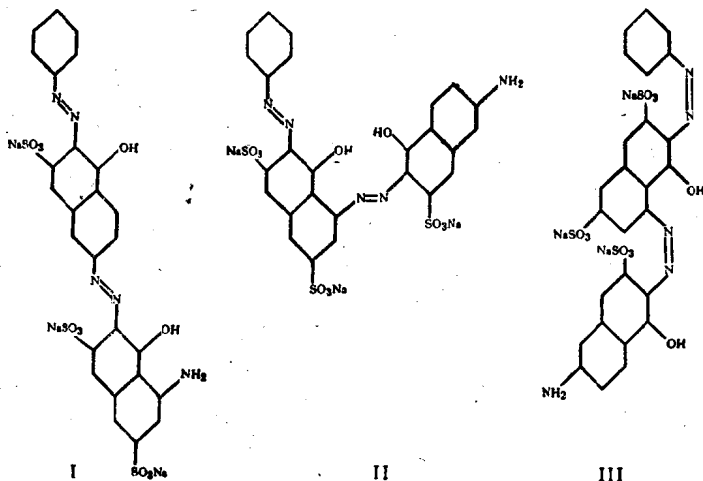


这里 R_1 及 R_2 为苯或萘衍生物；其中还可含有偶氮键。

X为PP'联苯胺，二苯胺，萘，二苯脲，或萘圈（其中二个偶氮基系取代于1:4，或2:6位置）。

按照上述分子排列情况，直接染料的一个普遍特征是：染料中的分子結構是沿着一个方向向外延伸。1928年曼耶在研究染料的这种結構时，首先提出关于直接性的现代理論。其后曼耶在发展纖維素长鏈結構概念的同时，認為假使染料具有长的、鏈状的分子，則可与纖維素分子紧密联系，这样分子間的剩余价力作用就更有效。同时，两种分子的联系也比不呈鏈状染料分子情况下更为紧密。这一点目前公認为是直接染料直接性的特征。几乎所有已知的直接染

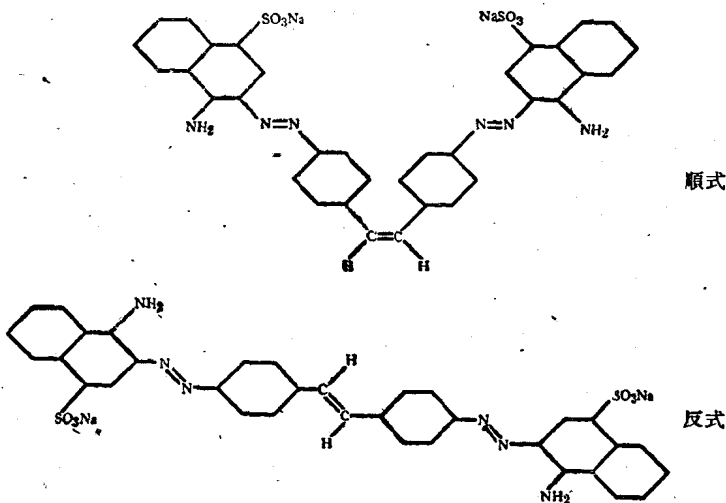
料，其結構都呈綫狀分子，偏离綫狀都会使直接性降低。这一点可以用来解释 J-酸作为直接染料中間組成的重要意义，因为 J-酸可使偶氮染料获得綫狀結構。假如苯胺在碱性介質中与 J-酸偶合，所得产品再在碱性介質中与 H-酸偶合，則所得染料（I）呈綫狀且具直接性。但如苯胺在碱性介質中，先与 H-酸偶合，再与 J-酸偶合，則所得染料（II）不呈綫狀，而直接性較差。



然而，在上述两种染料中极性基团的个数、种类以及分子量却都相同的。在上式及以下各例中，分子結構模型均系按反式表示。同时，仅应用反式表示时，才可能符合直綫性的假設，否則假使将偶氮基以順式表示，則上例中染料（II）也可能很容易画成綫狀，如 III 所示。虽然某些实验可支持这一理論，如简单的单偶氮染料在反式时，較为稳定，但是用反式表示的必要性也是这一理論的弱點。吉尔勃脫曾发现反式偶氮苯被羊毛吸收較順式偶氮苯为快，同时，順式在吸附过程常轉成反式。因此，在以下討論中，染料分子反式的空間排列可能性，是必須加以注意。

同一类型染料的另一例子，如应用間氨基苯甲酰 J-酸为中間

組成時，則所得染料之直接性就較用對氨基苯甲酰 J- 酸時為差。但是魯格里及郎格 (Lang) 曾發現：這條規則有二項例外，他們曾合成如下所示之順式及反式染料，發現順式染料雖然彎曲，但直接性却較反式染料為大。



在上例之一對染料中，假使其中氨基以羥基所替代，則順式及反式染料就顯示出相同的直接性，這種例外情況與綫狀理論是相互矛盾的，但另一方面順式及異構體具有易變性（特別在界面上），為此魯格里及郎格從這一些觀點出發，曾對此作了進一步分析，但是，遺憾的是，未能從纖維上提取出順式染料來證明此處沒有變異產生。很可能染料分子中一半與纖維素接觸，因分子間的作用力，而使整個染料分子拉直，促使進行順-反轉變，除了一些例外外，所有直接染料分子都可以用綫狀分子表示。

霍達遜 (Hodgson) 在直接性理論方面作了進一步重要的發展。他曾認為：直接染料分子中各個苯核和萘核必須具有處於一個平面的特性。這種“同平面性”的假設，在對聯苯胺取代衍生物的實驗數據中，得到了支持。