

纺织物染色的稳定性

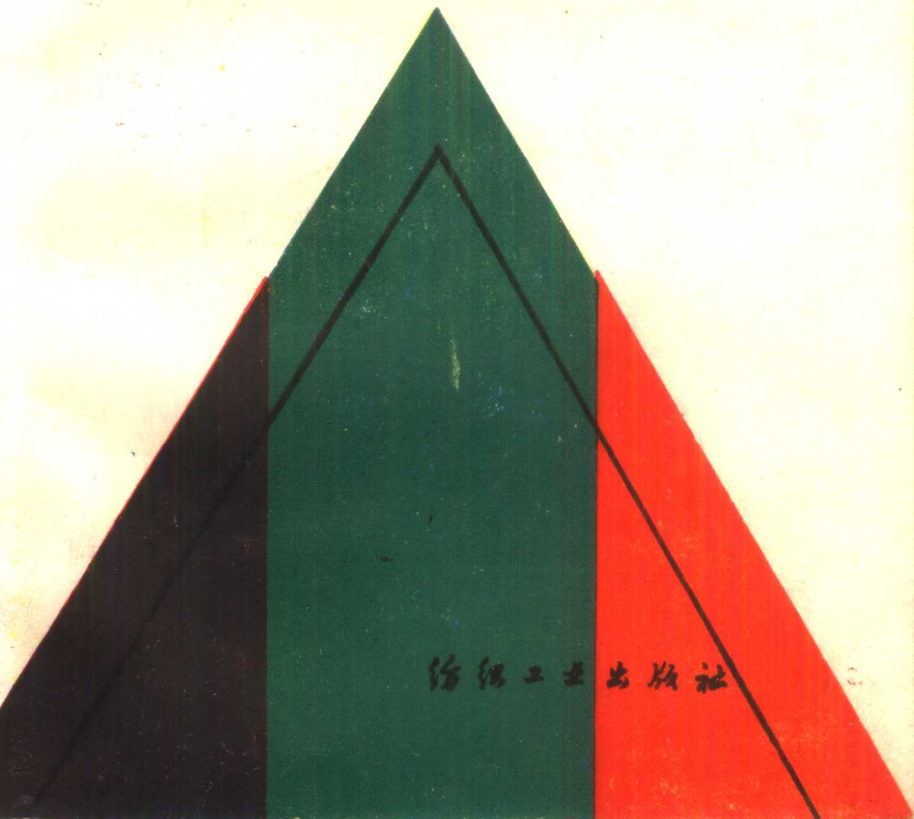
〔苏〕И.Я.卡隆塔罗夫 著

王建荣 译 魏匡伦 校

FANG ZHI WU

RAN SE DE

WEN DING XING



纺织工业出版社

纺织物染色的稳定性

〔苏〕И.Я.卡隆塔罗夫 著

王建荣 译 魏匡伦 校

纺织工业出版社

内 容 简 介

本书总结了苏联等国已取得的关于染色稳定性的经验,分析了染料对染色纺织材料的耐气候性、耐热性和化学稳定性的影响,染色稳定性与成纤高聚物和染色物结构性能的关系,以及它们之间相互作用的特征。

书中指出了染整生产一系列工艺过程和操作对色淀和染色纤维材料稳定性的影响,并提出了提高色淀稳定性的实际的有效途径。

本书可供纺织工业的工程技术人员和院校师生学习参考。

责任编辑:岳秀枝

Устойчивость Окраски Текстильных Материалов к физико-химическим воздействиям

И. Я. Калонтаров

МОСКВА

ЛЕГПРОМБЫТИЗДАТ

1985

纺织物染色的稳定性

(苏) И. Я. 卡隆塔罗夫 著

王建荣 译 魏匡伦 校

纺织工业出版社出版

(北京前门大街12号)

河北省供销合作联合社保定印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

767×1092毫米1/32 印张: 7 16/32 插页: 1 字数: 164千字

1989年1月

第一版第一次印刷

印数: 1—7,000 定价: 2.75元

ISBN 7-5064-0071-5/TS-0071

前 言

人们对纺织工业和轻工业产品质量的要求正在不断提高，因此必须改进纺织品的外观质量，其中包括：要形成各种各样的配色效应，要用不同的染整方法提高其使用性能，改善纺织品在使用过程中的染色稳定性。达到这些要求，必定会延长产品的使用周期，从而发挥更大的经济效益。

纺织品和针织品在使用过程中要经受多次不同形式的物理化学作用，其中包括日常洗涤、工厂的漂练、化学净洗、熨烫、摩擦、汗液和皮腺排出物的作用、周围环境的作用（风吹、日晒、雨淋、工业废气和空气杂质的作用等）、微生物的破坏以及机械负荷等。在理想情况下，染色的使用稳定性应当接近于纤维材料的使用寿命，然而这种同步现象是罕见的。一般来说，成纤高聚物本身的使用寿命会长于染色物的稳定期限。

另一方面，实际上现在还没有一种染料对各种物理化学作用都能保持同样的稳定性。这并不是说因此就不必根据产品的使用要求来区别使用染料。例如，窗帘布要求耐晒，但不必经常洗涤；帐篷布不仅要求耐晒，而且还要求在周围环境的作用下，也能保持色彩稳定。反之，内衣类产品对洗涤、汗液的作用、湿处理时的染色稳定性要求较高，而对耐晒性能的要求就一般。对染色稳定性有不同的要求，就表明了对染整生产的某些工艺过程（染色工艺的稳定性）也有不同的要求。

无论是在使用过程中表现的稳定性，还是在染色加工中表现的稳定性，不仅是取决于染色组分（发色团）的结构和物化性能，同时也取决于成纤高聚物的结构及其物化性能。染色材料是发色团-基质化合物，它成一独立体系，该体系可以看作是化学上的变体聚合物（在活性染料和结构染色纤维的情况下），或看作是物化变体聚合物，或看作是含有活性添加剂和填充料的聚合物。因此在分析染色稳定性时，必须考虑组成该体系的各组分间的相互影响。

笔者写本书的目的在于指出影响纺织材料染色稳定性的一系列主要的物理化学作用，如湿加工、腐蚀介质、光线、日晒、加热等。染整生产的各道工序也有很大的影响。为此，现代染整由于要在纤维上固定聚合处理剂，因而使得染色材料中发色团-基质系统复杂化。即在该系统中加入了第三组分——整理剂。

使发色团固定在基质上的力学性质，以及发色团和成纤高聚物之间的相互影响，也是一个重要因素。染色稳定性与成纤高聚物、被染物的结构性能之间的一定联系，以及它们之间的天然联系，未必都适合于某一种成纤高聚物和各类染料。结构染色纤维的利用，为获得稳定性染色开辟了新的途径，结构染色纤维中的发色团是成纤高聚物本身的结构元素所形成的。

在染整生产中，着色过程的条件对染色稳定性有着显著的影响。由于现代染色方法和纤维材料后整理方法的广泛普及，染料和整理剂之间的相互作用对染色稳定性具有非常重要的意义。

染色和被染纺织材料的耐气候性和耐热性是当前亟需解决的问题，所以要特别予以重视。这首先取决于这一问题本

身的复杂性和重要性，何况近年来所发表的与被染纺织材料的耐晒性能有关的大量研究文献，其所得出的结论往往是互相矛盾的。

现有的对染色稳定性的评价方法和对被染纺织材料的研究，还不能认为是充分的。因此，要使评定染色稳定性的标准更加准确，进一步推广使用仪器是亟待解决的问题。

本书总结了苏联及其他各国近十年来文献中所反映出来的对上述各问题的实验研究资料，以及塔吉克加盟共和国科学院В.И.尼基金化工研究院、С.У.乌马罗夫物理工程学院和塔吉克列宁国立大学的文章撰写者和研究人员从研究的角度所讨论的许多问题。书中系统地总结了各种资料，其中包括染色稳定性的基本观点。笔者在本书中没有把重点放在描述专利和反映研究人员在各杂志上所发表的各种论文上，而是尽力描述了研究人员所提出的提高染色稳定性的方法。

封面设计：金 橙

ISBN 7-5064-0071-5/TS·0071

定 价： 2.75 元

目 录

第一章 纺织材料上的色淀——发色体与成纤

高聚物的结合体…………… (1)

一、染料在纺织材料上的固着…………… (1)

二、发色体与成纤高聚物的相互影响…………… (17)

三、结构染色纤维…………… (21)

第二章 色淀对湿加工和腐蚀性介质的稳定性…………… (32)

一、决定色淀对湿加工稳定性的因素…………… (32)

二、染料和成纤高聚物结构特性的影响…………… (52)

三、色淀和染色纤维对腐蚀性介质的稳定性…………… (61)

四、发色体-基质共价键对湿加工和腐蚀性介质的稳定性…………… (65)

五、染色和印花方法对色淀稳定性的影响…………… (85)

第三章 色淀和染色纺织材料对大气和热作用的稳定性…………… (90)

一、成纤高聚物的耐气候性和耐热性…………… (90)

1. 成纤高聚物的耐光性…………… (90)

2. 成纤高聚物的热稳定性和热氧化稳定性…………… (110)

二、染料的光化学和光氧化稳定性…………… (112)

1. 偶氮染料…………… (112)

2. 蒽醌染料和靛属染料…………… (121)

3. 其它类染料.....	(123)
三、发色体-成纤高聚物系统的大气稳定性.....	(127)
1. 成纤高聚物和发色体的性质.....	(127)
2. 发色体-基质结合力性质的影响.....	(147)
3. 周围介质的影响.....	(168)
4. 染料对成纤高聚物耐气候性的影响.....	(172)
5. 色淀的光稳定作用.....	(189)
四、色淀的热稳定性和热氧化稳定性.....	(197)
1. 分散染料对升华的稳定性.....	(197)
2. 染料对染色的成纤高聚物的热稳定性和热氧化稳定性的影响.....	(202)
第四章 后整理对染色稳定性的影响.....	(210)
第五章 染色稳定性的测试方法.....	(216)
参考文献.....	(221)

第一章 纺织材料上的色淀

——发色体与成纤

高聚物的结合体

纺织材料着色过程的最终目的是使纺织材料具有一定强度的染色稳定性。为了达到这个目的，必须使发色体（颜色载体）与成纤高聚物之间发生相互作用，由此形成带有染料-高聚物键的纤维基质。

广义地说，染料与成纤高聚物之间的相互作用包括许多阶段：在溶液中的扩散、纤维表面的吸附、在高聚物毛细管内部的扩散、在纤维内表面的吸附、在基质上的固着。这些问题，在近年出版的染色原理专著以及教学参考书中，都作了较为详尽的研究^(1, 2)。

可见，印染加工时染料在纤维材料上的固着（固结）是染料-纤维基质多相体系中极为复杂的扩散吸附现象的综合，这在Г.Е.克里切夫斯基的专著中已经作了详尽的分析⁽³⁾。我们所要研究的是在被染纺织材料上染料的固着方法，以保证纺织材料能得到稳定的染色。同时，只有在固着的情况下，我们才能理解发色体在基质上最终固结的过程。

一、染料在纺织材料上的固着

既然染色是发色体与纤维材料大分子的结合，那么这些染色组分之间的键就应当保证这种结合的稳定性。发色体-基质的结合力可以是化学性质的，也可以是物理化学性质

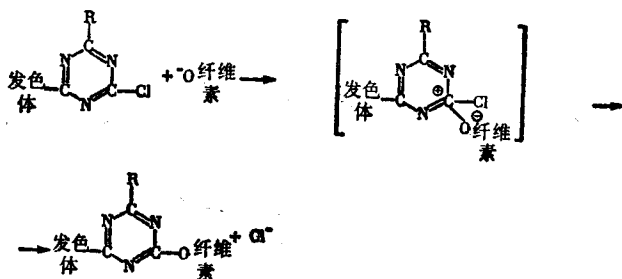
的，究竟是何种性质的，取决于各该具体情况下发色体和纤维的化学结构、物理结构以及它们相互作用的特征。

化学键包括共价（无极）键、离子（有极）键、配位（给予体-接受体）键。

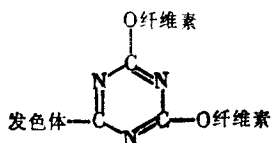
共价键是活性染料与纺织纤维官能团相互作用时形成的。这时活性染料反应系统参加反应，一般是与含有游离氢原子的纤维材料亲核基团进行反应（4，5）。反应可以根据亲核取代和亲核加成的机理进行。

按第一种方式进行反应，则作为反应系统来说，是含有芳香杂环衍生物的染料，芳香杂环的负电氮原子通过具有亲核性的纤维官能基团（ $-\text{OH}$ ， $-\text{NH}_2$ ， $-\text{NH}$ ）使卤素的亲核取代反应系统活化。若增加环上氮的杂原子数，便能加强活性染料的反应能力。

亲核取代反应时染料-基质共价键的结构图，以纤维素和氯三嗪染料为例，介绍如下。



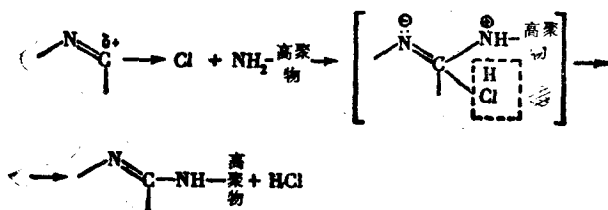
如果是双官能团（二氯三嗪）活性染料，则纤维素相邻链的羟基之间能够形成交联键。



无论是使用系统中含有两个有反应能力中心的活性染料，还是使用不同位置上的有两个反应系统的活性染料，其所形成的键都相类似。别特拉别特 (Бетрабег) 等人⁽⁶⁾ 利用含酶 (纤维素酶) 的被染纤维素超薄切片，通过电子显微镜研究，用二氯三嗪、一甲氧基一氯三嗪、二氯喹噁啉、三氯嘧啶、二氟一氯嘧啶型双官能团和多官能团活性染料染色，对于在棉纤维素相邻链之间形成交联键问题，作了很有说服力的证明，纤维素酶不触及交联键，只破坏纤维素的1,4-葡萄糖甙键。为了进一步证实交联键的存在，他们测试了被染纤维的表面积及其在氢氧化镉乙二胺溶液中的膨胀情况，同时还进行了纤维素的仿羊皮处理，在浓度为65%的硫酸中浸泡7s，然后挤干，用冰水处理使酸中和。为了进行对比，对没有形成交联键的单官能团活性染料也进行了同样的研究。在后一种情况下，棉纤维素没有层状结构，在氢氧化镉乙二胺溶液中的膨胀程度和弯曲刚度减小 (进行仿羊皮处理的样品)。

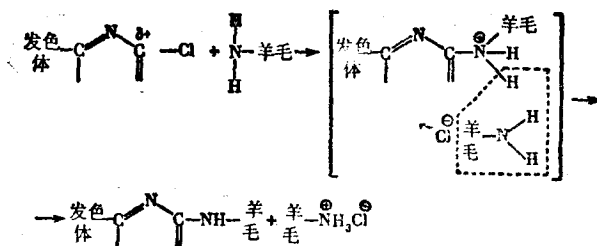
多官能团活性染料形成交联键，此交联键对于能破坏纤维素的纤维素酶是很稳定的。在电子显微镜下观察其结构的表面变化得知：被染纤维素中存在交联键，这和使用已知的环状N-羟甲基脲衍生的交联剂处理棉纤维素时的情况相同。

染料与聚酰胺纤维、蛋白质纤维的氨基或亚胺基的氯化杂环式反应系统，按亲核取代机理进行反应。



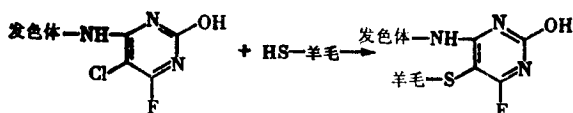
由图可知，随着形成不稳定的过渡产品，析出HCl并过渡到稳定状态，在这一过程中，未被分开的聚酰胺的氨基电子对，进入与含氮杂环的氯原子与C⁺相连接电子空隙。

氯三嗪染料与羊毛角蛋白的共价结合，情况与此相似，但是基质上不带电荷的氨基，在这里与反应时析出的HCl相结合，可以起到质子接受体的作用。



对于与多肽纤维形成共价键的染色，含有二氟一氯嘧啶基作为反应系统的活性染料是很有趣的。蛋白质纤维的亲核性基团，尤其是羊毛的硫醇基，它们与其它卤化嘧啶的区别是反应能力强。其共价固着是在pH接近5.0的适度酸性介质中进行的。二氟一氯嘧啶染料的某些水解产物，也具有与纤维

进行化学反应的能力。其情形之一是一羟基衍生物与羊毛较强的亲核性基团——硫醇基进行反应。

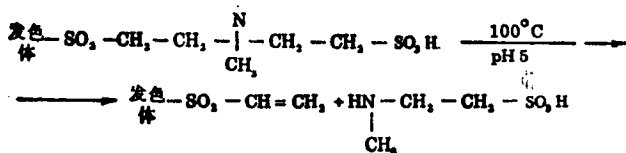


多肽纤维具有相当大的官能团群，它们在不同的染色条件下，根据染料反应能力，某些基团与活性染料形成共价键，诸如赖氨酸的氨基、组氨酸的亚胺基、半胱氨酸的硫醇基、酪氨酸的酚羟基和丝氨酸的羟基。

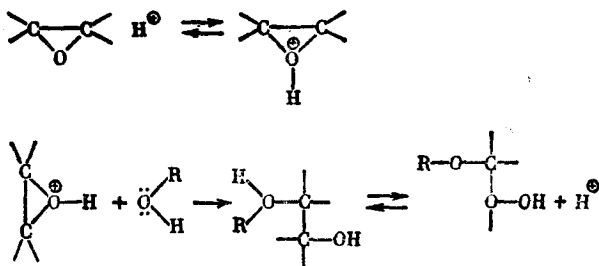
与纤维基质按亲核加成机理相互作用的反应系统，其特点是具有游离或潜在的极化双键，纤维亲核性基团的1,2-反式加成是在双键的位置上产生的。引起双键的活化作用，是由于存在引开电子的基团（例如 $-\text{SO}_2$ 或 $-\text{CO}$ ）。亲核加成是 $\text{C}^{\delta+}$ （被极化的双键原子）上的亲核冲击引起的。

乙烯砜基、乙烯磺酰胺基、丙烯酰胺基、 β -氯丙酰胺基、异氰酸酯基、异硫代氰酸酯基、醛基、羟甲基等均属于第二类反应系统。

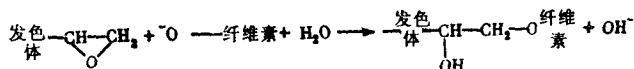
专供羊毛染色用的霍斯塔蓝染料是乙烯砷染料的潜在形式，这类染料所含的N-甲基牛磺酸基团，是从反应系统分离出来的。该基团在温度为100℃、pH = 5时分离出来，使染料转化成活性乙烯砷的形式。



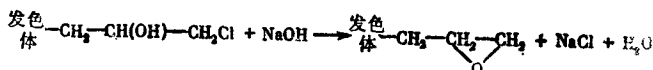
作为反应系统，具有应力环的染料（环氧乙烷、乙撑亚胺等）可形成很有意义的基团。这里使三元或四元应力环断裂是增加染料活性的重要因素。亲核冲击大多是指断裂环的最氢化的C原子。



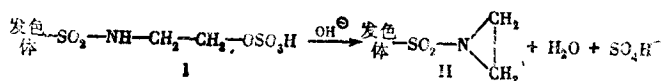
在中性和弱碱性介质中环氧染料与亲核基的相互作用按下列方式进行。



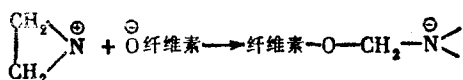
人们经常把环氧环作为相应的氯醇形式使用。在碱性条件下氯醇可变为环氧化物。



有时，如在丽华实染料中，人们利用可以在一定条件下变为活性基的非活性基。



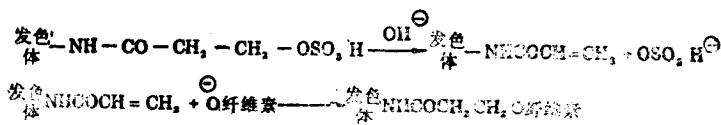
在染料Ⅱ中：乙撑亚胺基团的N原子是环状乙撑亚胺的一个离子，它能够按以下方式与亲核基相互作用。



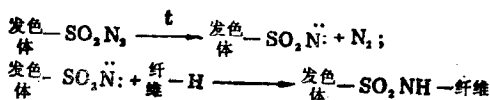
在其它有代表性的这类活性染料，如：普利玛津和普施安蓝中，丙烯酰胺基是反应系统，这时双键被CO基活化。



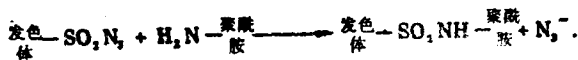
现在按下式来研究普利玛津染料与纤维素的反应。



特别有趣的是叠氮染料⁽⁷⁾，它在高温或辐射下随氮和三甲烯氮基化合物基团的形成而分解，并且后者能够同时加入纤维基质键C—H，其反应如下式所示。

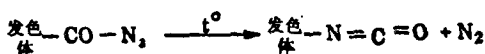


当温度不是很高（100~120℃）时，磺酰叠氮染料能够按亲核取代的形式进行反应，该反应将在下文介绍这些染料与聚酰胺基质的相互作用时再予叙述。



通过差示热分析可以看出：随着三甲烯氨基化合物的生成和氮的放出，叠氮基在温度高于130℃时，能以很高的速度进行分解。

特别是含有羰基叠氮基团的染料，能够产生异氰酸酯基的过渡性生成物^[7]。



三甲烯氨基化合物形式的磺酰叠氮染料很容易与双键作用。在温度为150℃时，由于与脂肪链中的氢原子作用而能与聚烯烃纤维、聚丙烯腈纤维进行反应。在与聚丙烯腈纤维反应时的另一个原因，即它能与聚合物中的氰基作用。叠氮染料能够与二醋酸酯纤维的羟基进行反应。

艾扬加尔（Айянгар）等人^[8]指出：聚酯纤维在热定型时（180~190℃）与磺酰叠氮分散染料的结合不是取决于聚对苯二甲酸乙二醇酯单元基环脂肪族基的氢原子，而是取决于苯环。此时形成的磺酰三甲烯氨基化合物与苯环发生反应可以通过以下两种途径，即：（1）在发色体和基质之间形成磺酰胺键桥；（2）随着苯环的扩大以及加成物磺酰叠氮化合物的生成，三甲烯氨基化合物直接加入芳香环。

