

高等纺织院校教材

染整工艺原理

第三册

纺织工业出版社

高等纺织院校教材

染整工艺原理

(第三册)

王菊生 主编

纺织工业出版社

内 容 提 要

《染整工艺原理》共分四册，本书为第三册。

书中扼要叙述了有关印染的染料化学基本知识，着重阐述了染色的基本理论、各类染料在各种主要纤维上的染色原理和工艺要点。

本书为高等纺织院校染整专业教材，同时也可供印染专业技术人员 and 科研人员阅读，以及纺织和纺织商品专业师生参考。

责任编辑：岳秀枚

高等纺织院校教材·

染 整 工 艺 原 理

(第 三 册)

王菊生 主编

*

纺织工业出版社出版

(北京东长安街12号)

北京纺织印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

*

850×1168毫米 1/32 印张：20 4/32 字数：520千字

1984年10月 第一版第一次印刷

印数：1—24,000 定价：3.70元

统一书号：15041·1288

前 言

《染整工艺原理》是按编审委员会一九七七年通过的编写大纲编写的染整专业教材。它的内容是由纤维化学、染料化学的有关基础知识、基本理论和染整工艺融合在一起的，着重于染整工艺原理的论述。与一九六〇年出版的《染整工艺学》相比，内容较为丰富。本书分四册出版，各册内容为：

第一册——高分子化学和物理的基础知识，各类纤维的结构和性能；

第二册——各类纤维纺织物的练漂和整理；

第三册——染料化学基础知识，染色过程的基本理论，各类染料特性和各类纤维纺织物的染色；

第四册——织物印花。

本书对于染整设备，除附有必要的示意图外，一般不作详细讨论。书中有些章节，各校可根据具体情况，在授课时加以增删或作选修课的参考教材。

参加第一、第二册编写的有孙铠、周翔、曹德身同志和北京化工学院的周璐璞同志，最后由孙铠同志统稿；参加第三、第四册编写的有王菊生、宋心远同志和上海纺织工业专科学校的冀茂福、秦永正同志，最后由王菊生同志统稿。

本书插图是由华东纺织学院的张洵栓同志绘制和复制；纤维形态照片是由北京化工学院沈淦清同志摄制，在此表示衷心的感谢。

本书于一九八〇年经教材编审委员会审查通过。

由于编者水平有限，因此本教材难免会有缺点和错误，我们热忱欢迎读者批评指正。

编 者

目 录

第一章 染料概述	(1)
第一节 引言.....	(1)
第二节 染料的应用分类.....	(2)
第三节 染料的结构分类.....	(5)
第四节 荧光增白剂结构分类.....	(16)
第五节 有机颜料的结构类别.....	(17)
第六节 染色牢度.....	(20)
第七节 染料的命名.....	(22)
第八节 染料的生产和发展概况.....	(24)
第二章 中料及其合成途径	(28)
第一节 引言.....	(28)
第二节 苯系中料.....	(30)
第三节 萘系中料.....	(39)
第四节 蒽醌系中料.....	(44)
第五节 重氮化和偶合反应.....	(52)
第三章 染料的颜色和结构	(66)
第一节 引言.....	(66)
第二节 吸收现象和吸收光谱曲线.....	(67)
第三节 吸收光谱曲线的量子概念.....	(71)
第四节 染料的颜色和结构的关系.....	(79)
第五节 染料吸收光谱的分子轨道理论.....	(88)
第六节 染料发色的价键理论.....	(110)
第七节 外界条件对吸收光谱的影响.....	(112)
第四章 染料的光化学概述	(115)

第一节	引言	(115)
第二节	光化学的基本定律	(116)
第三节	激化态和激化态的转化	(119)
第四节	染料的光化学反应	(131)
第五节	染料的日晒牢度	(146)
第五章	上染过程的吸附现象	(156)
第一节	引言	(156)
第二节	染料在染液中的状态	(158)
第三节	吸附的热力学概念	(163)
第四节	分子间力的作用	(174)
第五节	水的结构和染色熵	(182)
第六章	扩散和上染速率	(185)
第一节	扩散现象和菲克(Fick)扩散定律	(185)
第二节	从上染速率求扩散系数(上染速率和扩散系数的关系)	(189)
第三节	从浓度分布曲线求扩散系数(浓度对扩散速率的影响)	(193)
第四节	扩散的温度效应——扩散活化能	(196)
第五节	染液流动对上染速率的影响	(198)
第六节	纤维结构和扩散模型	(202)
第七节	上染过程的控制和染色方法	(210)
第七章	直接染料及其染色	(219)
第一节	引言	(219)
第二节	直接染料的结构和合成途径	(220)
第三节	染料的聚集和化学性质	(240)
第四节	直接染料的一般染色过程	(246)
第五节	直接染料对纤维素纤维上染的温度效应和盐效应	(250)
第六节	直接染料对纤维素纤维的亲合力	(259)

第八章 不溶性偶氮染料及其染色	(267)
第一节 引言.....	(267)
第二节 色酚.....	(269)
第三节 色基.....	(281)
第四节 不溶性偶氮染料的染色.....	(287)
第九章 还原染料及其染色	(296)
第一节 引言.....	(296)
第二节 还原染料的结构和合成途径.....	(298)
第三节 还原染料的一般染色方法.....	(324)
第四节 还原染料的还原.....	(326)
第五节 隐色体的上染特性.....	(339)
第六节 氧化和皂煮.....	(351)
第七节 暂溶性还原染料——还原染料隐色体的 硫酸酯.....	(357)
第十章 硫化、缩聚染料及其染色	(365)
第一节 引言.....	(365)
第二节 硫化染料的制造方法和分类.....	(366)
第三节 硫化染料的性质和染色工艺.....	(375)
第四节 缩聚染料及其染色.....	(379)
第十一章 活性染料及其染色	(386)
第一节 引言.....	(386)
第二节 活性染料的类别和合成途径.....	(388)
第三节 活性染料的反应性能.....	(403)
第四节 活性染料和纤维素纤维的反应.....	(416)
第五节 活性染料对纤维素纤维的染色工艺.....	(426)
第六节 活性染料染其它纤维.....	(432)
第七节 活性染料和纤维间共价键的稳定性.....	(438)
第十二章 酸性染料及其染色	(444)
第一节 引言.....	(444)

第二节	酸性染料的化学结构、合成途径和性能·····	(445)
第三节	酸性染料对蛋白质和聚酰胺纤维的上染 原理·····	(462)
第四节	酸性染料对蛋白质和聚酰胺纤维的染色 工艺·····	(470)
第五节	酸性染料染色亲和力·····	(478)
第六节	混合染料及混纺织物的染色·····	(487)
第十三章	酸性媒染染料、酸性含媒染料及其染色 ·····	(493)
第一节	引言·····	(493)
第二节	酸性媒染染料的结构和染色性能·····	(495)
第三节	媒染络合过程·····	(503)
第四节	染料络合成键基本理论和络合稳定性·····	(512)
第五节	酸性媒染染料对羊毛的染色工艺·····	(520)
第六节	酸性含媒染料及其染色·····	(521)
第十四章	阳离子染料及其染色 ·····	(532)
第一节	引言·····	(532)
第二节	阳离子染料的结构、性质和合成途径·····	(533)
第三节	阳离子染料的配伍性能·····	(550)
第四节	聚丙烯腈纤维的染色特性·····	(551)
第五节	阳离子染料对聚丙烯腈纤维纺织物的染色 工艺·····	(558)
第十五章	分散染料及其染色 ·····	(564)
第一节	引言·····	(564)
第二节	分散染料的结构分类和商品加工·····	(567)
第三节	分散染料的化学结构和染色性能·····	(575)
第四节	分散染料溶液的特性·····	(584)
第五节	分散染料染色的吸附平衡和上染速率·····	(589)
第六节	分散染料的涤纶染色工艺·····	(598)
第七节	分散染料对涤纶、纤维素纤维混纺织物的	

	染色工艺	(611)
第八节	分散染料对其它纤维的染色工艺	(614)
第十六章	酞菁和苯胺黑的染色	(617)
第一节	酞菁颜料的结构和性质	(617)
第二节	酞菁颜料的生成途径	(622)
第三节	酞菁艳蓝 IF3G 的棉布染色工艺	(628)
第四节	苯胺黑的染色	(629)
	主要参考文献	(634)

第一章 染料概述

第一节 引言

染料是能将纤维或其它基质染成一定颜色的有色物质。它们大多可溶于水，有的可在染色时转变成可溶状态，主要用于纺织物的染色和印花，也用于诸如皮革、纸张等的染色。有些染料可溶于有机溶剂，用于油蜡、塑料等物质的着色。

在纺织物的染色、印花过程中，人们按纤维的性质和加工的要求使用各种各样的染料。它们在水(或其它介质)溶液中染入纤维，直接或通过某些媒介物质和纤维发生物理的或化学的结合而染着在纤维上。

颜料是不溶于水和一般有机溶剂的有色物质，有有机的，也有无机的。颜料主要用于油漆、油墨、橡胶、塑料以及合成纤维原液的着色。纺织物的染色和印花(特别是印花)也有用颜料的。颜料本身对纤维并没有什么染着能力。使用时是由某些高分子物(粘合剂)将悬浮状态的颜料细小颗粒粘着在纤维表面。颜料的结晶状态、颗粒大小及其分布情况对产品的色泽等应用性能有很大影响。人们也可以利用在纤维上合成颜料的方法来进行染色，其染色过程，实质上也就是在纤维上通过化学反应合成颜料的过程。

除了苏木精(产于南美洲，得自苏木的浸出物，用以染得黑色)等极少数天然染料外，现代纺织物加工中所用的染料和有机颜料都是化学合成产品。它们的主要有机原料——芳烃以前都来自煤的干馏副产品——焦炉气和煤焦油，所以往往称合成染料为煤焦油染料。由于在早期的合成染料生产过程中，苯胺具有突出的地

位，所以合成染料又曾称为苯胺染料。近几十年来，石油化学工业的发展已为苯系芳烃提供了一个重要来源（特别是在美国），把合成染料称为煤焦油染料或苯胺染料的时代已过去了。现在不同结构的染料，虽然其中有许多品种不是常用的，有些则应用性能相似，但商品已达数千种之多。至于专利所记载的则更多了。《染料索引 (Colour Index, 缩写为 CI)》是一部国际性的染料、颜料品种汇编。它将资本主义国家各染料厂生产的商品，分别按照它们的应用性质和化学结构归纳、分类、编号，逐一说明它们的应用特性，列出它们的结构式，注明它们的合成方法（有些产品的结构式，因生产厂未曾公布而没有列出），并附有同类商品名称对照表。

染料可以按照它们的应用性质进行分类；又因染料分子都有共轭体系，也可以按照它们共轭体系的结构特征加以分类。一种结构类型的染料，由于某些结构上的变化，可以产生不同的染色性质而成为不同应用类别的染料；反之，同一应用类别的染料，可以有不同的共轭体系结构特征。本书按染料的应用类别分章，在每章中，再按结构讨论染料的合成途径和它们的染色特性，说明该类染料的染色原理和基本工艺。每一类染料都有它们适用的染色对象，所以讨论各类染料的染色性能是结合各类纤维的染色进行的。

第二节 染料的应用分类

按应用性质，纺织工业中所用染料大致可分为下列几大类：

1. 直接染料 这是一类可溶于水的阴离子染料。它们的色素离子具有磺酸基，有的则具有羧基。在含有食盐之类的盐类电解质的染浴中，它们可不必通过其它媒介物质(媒染剂)而直接对纤维素纤维染色，它们也用于蚕丝、纸张和皮革的染色。

2. 酸性染料 这也是一类可溶于水的阴离子染料。它们的

色素离子以磺酸基，有的则以羧基为水溶性基团。一般能在酸性染浴中，有的则可以在中性染浴中对羊毛染色，它们也用于蚕丝、聚酰胺等纤维以及皮革、纸张的染色。也有一些染料，其染色条件和酸性染料相似，但需通过某些金属盐（一般是铬盐）的作用，在纤维上形成螯合物才能获得良好的耐洗性能，称为酸性媒染染料。

有一些酸性染料的分子中具有螯合金属离子。含有这种螯合结构的酸性染料叫酸性含媒染料。适宜于在中性或弱酸性染浴中染色的酸性含媒染料往往称为中性染料，它们还可用于聚乙烯醇缩甲醛纤维（维纶）的染色。

3. 媒染染料 媒染染料原是指那些本身对纤维素纤维或羊毛等蛋白质纤维都不能直接染色而需将纤维先用某些金属盐，即所谓媒染剂处理，在纤维上生成螯合物而固着在纤维上的染料而言的。这样的染料现在已不常用。《染料索引》中把酸性媒染染料也列为媒染染料。

4. 碱性染料(阳离子染料) 这是一类最早出现的合成染料，色泽鲜艳。它们的分子结构中具有碱性基团，成盐的形式而可溶于水。它们的色素离子带有正电荷，可用于羊毛、蚕丝等蛋白质纤维的染色。纤维素纤维经过单宁酸等处理也可用碱性染料染色。一般地说，碱性染料对天然纤维染色所得产品容易褪色。所以在天然纤维纺织物的染色中已很少应用。但在聚丙烯腈纤维上，它们却比较不容易褪色。为了适应聚丙烯腈纤维染色的需要，近年来发展了许多新品种。因为它们的色素离子带有正电荷，人们就称之为阳离子染料。

5. 活性染料 这类染料的特点在于它们分子结构中具有能和纤维分子发生 C—O、C—N、C—S 等共价键结合的官能团，即所谓活性基团。它们是五十年代发展起来的，主要用于纤维素纤维纺织物的染色和印花，也有供羊毛染色用的品种和适用于聚酰胺纤维染色的品种。

6. 还原染料 这类染料不溶于水，除个别品种外，分子中都有 >C=O 基。染色时，它们在含有还原剂的溶液中被还原成所谓隐色体才能溶解而染入纤维，经过氧化在纤维上重新成为原来的不溶性染料而固着在纤维上。它们主要用于纤维素纤维纺织物的染色和印花，有时也用于维纶等纤维的染色。

有许多还原染料可以加工制成暂溶性染料，称为暂溶性还原染料，染在纤维上以后，经过化学反应，脱去水溶性基团便恢复成不溶状态而染着在纤维上。

7. 硫化染料 这类染料和还原染料一样，也是原来不溶于水的染料。它们是用某些酚类、芳胺等有机化合物和硫、硫化钠加热制成的，分子中具有比较复杂的含硫结构。染色时，它们在硫化钠溶液中被还原成可溶状态，染入纤维以后，经过氧化便又成不溶状态而固着在纤维上。这类染料主要用于纤维素纤维纺织物的染色，黑色、蓝色等品种用得很多，也可用于维纶的染色。

8. 缩聚染料 这是最近二十年来发展起来的一类染料，可溶于水。它们在纤维上能脱去水溶性基团而发生分子间的缩聚反应，成为分子量较大的不溶性染料而固着在纤维上。目前它们主要用于纤维素纤维的染色和印花，也可用于维纶的染色。

9. 不溶性偶氮染料 这是一类在染色过程中纤维上所生成的不溶于水的偶氮染料。它们是由两种组分，即所谓偶合组分和色基的重氮盐作用生成的。偶合组分主要为酚类化合物。色基是一些芳伯胺，经过重氮化反应转变成为重氮盐，在纤维上和偶合组分偶合，生成不溶性偶氮染料而固着在纤维上。这类染料主要用于纤维素纤维纺织物的染色和印花。

不溶性偶氮染料染色是一种在纤维上合成颜料的染色方法。按这种方法还可以在纤维素纤维上用苯胺盐酸盐氧化染得苯胺黑，用邻-苯二甲酰亚胺合成酞菁蓝颜料染得蓝色。

10. 分散染料 它们是一类水溶性很小的非离子型染料，用

于醋酸纤维和合成纤维的染色和印花。最初它们是为适应二醋酸纤维染色的需要而合成的。染色时，在染浴中用分散剂使染料成细小颗粒的分散状态对纤维进行染色。后来随着各种合成纤维的相继出现，分散染料的品种也相应地有了很大的发展。

11. 荧光增白剂 这是一类染在纤维等基质上，能吸收紫外线，发射蓝色光线，从而增加纤维等基质白度的物质。它们的使用方法按纤维性质而不同。例如用于纤维素纤维的增白，使用方法和直接染料染色基本一致；用于合成纤维的增白则和分散染料的染色基本一致。它们的产值在世界范围内几乎为染料总产值的十分之一。

除了用于纺织纤维的染色、印花以外，染料还有其它的用途，按它们的应用性质分，主要有：

1. 溶剂染料 按品种的不同，有的可溶于醇类溶剂，有的可溶于油、蜡等有机物质中，它们主要用于油漆、油墨等产品的着色。其中有许多是非离子型染料，有的则是某些品种的阳离子染料、阴离子染料，也有一些是阳离子染料和阴离子染料结合而成的盐。

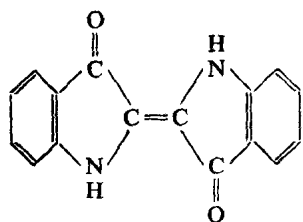
2. 皮革染料 主要是一些酸性、酸性媒染、酸性含媒染料和某些直接、碱性染料。

3. 食用染料 包括天然染料（例如叶绿素、藏花红、姜黄）和合成染料。它们必须无毒，各工业化国家都订有严格的管制条例。

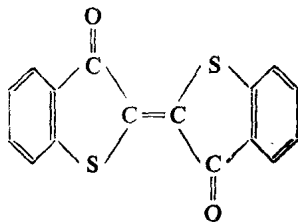
第三节 染料的结构分类

在染料的分子结构中都具有共轭体系。按照这种共轭体系结构的特点，染料的主要类别有：

1. 偶氮染料 这类染料的结构特点是由偶氮基($-N=N-$)联接芳环成为一个共轭体系。例如分散蓝 3R 就是一个偶氮染料，



靛蓝

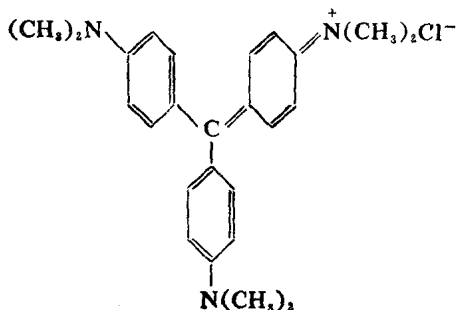


硫靛

靛蓝结构的染料作为蓝色还原染料主要用于纤维素纤维纺织物的染色和印花。硫靛结构的染料有橙、红、紫、棕等色的还原染料，有的也用作有机颜料。靛类还原染料有时也用于羊毛的染色。

4. 硫化染料 如前所述，这是一类由某些芳胺、酚等有机化合物和硫、硫化钠加热制得，而在硫化钠溶液中染色的染料，它们具有比较复杂的含硫结构。硫化染料的价格低廉，产量很大，其中黑色、蓝色品种占很大比例。

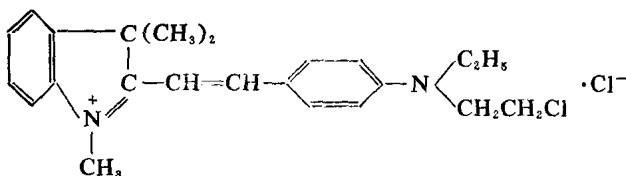
5. 三芳甲烷和二芳甲烷类染料 三芳甲烷染料是问世较早的合成染料。它们的结构特点是具有一个由一个碳原子联接三个芳环形成共轭体系的骨干。就品种数目来说，在染料生产中占第三位，包括碱性、酸性、溶剂等类染料的红、紫、蓝、绿等色的品种。它们以色泽浓艳著称，但总的说来，染色产品容易褪色。结晶紫就是一个三芳甲烷染料，它的结构式为：



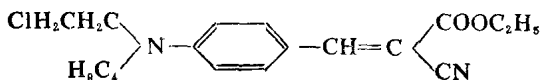
二芳甲烷染料具有由一个碳原子联接两个芳环形成染料的共轭体系。它们的品种很少，主要为黄色，而且容易褪色，一般多用于纸张的染色。

6. (多)甲川和氮杂甲川染料 (多)甲川染料的结构特点，

是在分子的共轭体系中具有一 $\overset{|}{\text{C}} \equiv \overset{|}{\text{C}} - \overset{|}{\text{C}} \text{---}_n$ 链段 (式中 $n=0$ 或正整数) 或 $\text{---} \overset{|}{\text{C}} = \overset{|}{\text{C}} \text{---}_n$ 链段 (式中 n 为正整数)。这一类的品种主要是碱性染料 (阳离子染料)，也有少数是分散染料。(多)甲川碱性染料主要用于聚丙烯腈纤维的染色。这类染料可以碱性红 6 B 和分散坚牢黄 7 G 为例，它们的结构式分别为：



碱性红 6 B



分散坚牢黄 7 G

由一 $\overset{|}{\text{C}} \equiv \overset{|}{\text{C}} - \overset{|}{\text{C}} \text{---}_n$ 链两端分别联接两个杂环的氮 (杂) 原子而成的 (多) 甲川阳离子染料叫做菁类染料，很不耐日晒，在纺织品加工中很少应用，主要用作感光材料的增感剂 (亦称敏化剂)。

在 (多) 甲川染料结构中，有一个或几个甲川基 ($-\text{CH}=\text{}$) 为一 $\text{N}=\text{}$ 所替代而成的染料叫做氮杂甲川染料，作为碱性染料 (阳离子染料) 用于聚丙烯腈纤维的染色，比较耐晒、耐洗。

7. 酞菁染料 这类染料具有酞菁结构，它们的色泽鲜艳，但只有蓝色和绿色品种。酞菁的结构如下：