

# 染色物理化学

(上册)

(英)T. 維克斯太夫 著  
董亨荣 水佑人 译



紡織工业出版社

# 染色物理化学

(上册)

(英) T. 維克斯太夫 著  
董 亨 榮 譯  
水 佑 人  
王 世 椿 校

紡織工業出版社

## 內 容 提 要

本書為闡述現代染色理論的著作，書中對有關染色理論的各項問題，如纖維——染料体系的定量研究，染色动力学，染色热力学等都有詳盡的敘述；對各種重要紡織纖維如纖維素纖維，蛋白質纖維及合成纖維的染色机理也都作了專門的論述，並且在論述中盡量使理論和工藝實際相聯繫，對如何改善和提高工藝過程均提出了切實和肯定的方法。

本書共分二部分，分上下冊出版；第一部分（上冊）為染色理論的一般論述，包括染色過程的基本情況，染料溶液的膠體性質及對染色工藝進行科學研究的步驟和方法，如染料提純及測定等等；此外，在這部分中還詳盡地論述了染色平衡和染色动力学等基本理論問題。

第二部分（下冊）專門論述了纖維素纖維、醋酸纖維、蛋白質纖維及合成纖維的染色机理，對染色工藝中具有重要意義的還原染料染色也有專門敘述。在這部分中，充分和完全地介紹了染色過程的物理化學基礎，同時也注意到染色工藝的進一步改善和提高。

本書為纖維材料化學工藝專業有關研究部門、生產部門和教育部門的有價值的參考資料，可供廣大印染專業科學研究人員、工程技術人員及專業院校師生工作上、生產上及教學上的參考。

## 譯 序

具有悠久历史和傳統的染色工艺，近年来随着科学技术的飞跃发展，已有了較完整的工艺理論概念，特别是通过对染色过程大量的定量研究，以及对染色过程的热力学和动力学处理的結果，使染色理論达到較高的科学水平。在这一方面已有数量众多的資料散見于各种著述中。然而，对染色理論作全面概括的专著，还不多見，其中維克斯太夫 (T. Vickerstaff) 著：“染色物理化学”一书对研究和了解染色理論來說，是一冊較好的参考書籍。因之，早在1956年在苏联就由П. Б. 馬来庚諾夫教授等譯成俄文出版，可見其参考价值之一般。为此，我們特将本书譯出，以供我国印染专业人員参考。

在本书翻譯过程中，为了力求譯文的正确，曾以原书（英文本）为依据，参考俄文譯本进行校对，同时对原书个别叙述不够完整之处，分別根据俄文譯本进行补充。所有俄文譯注均标以“俄注”于注脚处，以供参照核对。

书中有关专门名詞和术语，一般均根据中国科学院編譯局制訂的“化学化工术语”、“高分子化学化工术语”及“俄中英有机染料名詞”等規定譯出，部分术语系按一般习惯用語譯出，为了免于誤解，注有原文，不妥之处还望指正。

最后，本书譯文承华东紡織工学院王世椿教授抽暇审校，并提供很多宝贵意見，謹致衷心謝意。

# 目 录

<b>第一章 染色过程概述</b> .....	( 5 )
一、纤维素纤维.....	( 16 )
二、醋酸纤维.....	( 20 )
三、蛋白质纤维.....	( 21 )
四、合成聚合纤维.....	( 22 )
<b>第二章 染料的纯化及测定</b> .....	( 24 )
一、染料中的杂质.....	( 24 )
二、不含电解质染料的制备.....	( 25 )
三、有机杂质去除.....	( 30 )
四、染料纯度及均一性试验.....	( 31 )
五、染料浓度测定.....	( 36 )
六、光吸收定律.....	( 38 )
七、光波长引起的光吸收差异.....	( 42 )
八、皮尔定律的适应性.....	( 44 )
九、染浴中染料测定的实际方法.....	( 48 )
十、染料混合物在溶液内的分析.....	( 55 )
十一、溶液内染料的相互作用.....	( 58 )
十二、纤维上料的实际测定法.....	( 58 )
<b>第三章 染料溶液的胶体性质</b> .....	( 73 )
一、聚集作用的扩散法测量.....	( 74 )
二、扩散系数的测定方法.....	( 78 )
三、扩散测定的结果.....	( 83 )
四、应用电导及有关方法测定聚集.....	( 91 )
五、应用其他方法测定聚集.....	( 96 )
六、结语.....	( 102 )
<b>第四章 染色平衡</b> .....	( 107 )

一、 导言.....	( 107 )
二、 实验部分.....	( 107 )
三、 平衡测量的结果(吸附等温线).....	( 119 )
四、 平衡的理论处理.....	( 121 )
五、 吸附等温线的热力学推导.....	( 132 )
六、 染色平衡中的电效应.....	( 136 )
七、 染色热.....	( 142 )
八、 染色熵.....	( 144 )
九、 标准亲和力及染色热的意义.....	( 145 )
<b>第五章 染色动力学</b> .....	( 149 )
一、 染料在纤维中的扩散.....	( 151 )
二、 吸附染物中的扩散.....	( 169 )
三、 染色速率.....	( 171 )
四、 染色速率、扩散和亲和力.....	( 179 )
五、 相同亲和力条件下的染色速率.....	( 181 )
六、 染色速率和扩散速率在实际中的意义.....	( 183 )
七、 染色匀染性.....	( 184 )
八、 温度的影响.....	( 188 )
九、 染料在单纤维和紧密纤维束内的渗透和染料 的湿处理牢度.....	( 193 )

# 染色物理化学

(上册)

(英) T. 維克斯太夫 著  
董 亨 荣 譯  
水 佑 人  
王 世 椿 校

紡織工業出版社





# 目 录

<b>第一章 染色过程概述</b> .....	( 5 )
一、纤维素纤维.....	( 16 )
二、醋酸纤维.....	( 20 )
三、蛋白质纤维.....	( 21 )
四、合成聚合纤维.....	( 22 )
<b>第二章 染料的纯化及测定</b> .....	( 24 )
一、染料中的杂质.....	( 24 )
二、不含电解质染料的制备.....	( 25 )
三、有机杂质去除.....	( 30 )
四、染料纯度及均一性试验.....	( 31 )
五、染料浓度测定.....	( 36 )
六、光吸收定律.....	( 38 )
七、光波长引起的光吸收差异.....	( 42 )
八、皮尔定律的适应性.....	( 44 )
九、染浴中染料测定的实际方法.....	( 48 )
十、染料混合物在溶液内的分析.....	( 55 )
十一、溶液内染料的相互作用.....	( 58 )
十二、纤维上料的实际测定法.....	( 58 )
<b>第三章 染料溶液的胶体性质</b> .....	( 73 )
一、聚集作用的扩散法测量.....	( 74 )
二、扩散系数的测定方法.....	( 78 )
三、扩散测定的结果.....	( 83 )
四、应用电导及有关方法测定聚集.....	( 91 )
五、应用其他方法测定聚集.....	( 96 )
六、结语.....	( 102 )
<b>第四章 染色平衡</b> .....	( 107 )

一、导言	( 107 )
二、实验部分	( 107 )
三、平衡测量的结果(吸附等温线)	( 119 )
四、平衡的理论处理	( 121 )
五、吸附等温线的热力学推导	( 132 )
六、染色平衡中的电效应	( 136 )
七、染色热	( 142 )
八、染色焓	( 144 )
九、标准亲和力及染色热的意义	( 145 )
<b>第五章 染色动力学</b>	( 149 )
一、染料在纤维中的扩散	( 151 )
二、吸附染料中的扩散	( 169 )
三、染色速率	( 171 )
四、染色速率、扩散和亲和力	( 179 )
五、相同亲和力条件下的染色速率	( 181 )
六、染色速率和扩散速率在实际中的意义	( 183 )
七、染色匀染性	( 184 )
八、温度的影响	( 188 )
九、染料在单纤维和紧密纤维束内的渗透和染料的湿处理牢度	( 193 )

## 第一章 染色过程概述

在本书开端，为了使后述的理论处理有正确的基础，对染色过程作较为广泛的叙述是有必要的。本此目的，本章将对染色过程作概略介绍，然而对于染色工艺有深切了解的读者来说，则是可以省略的。

染色，早在数千年前已被经验地应用，染色品曾在法拉翁<sup>①</sup> (Pharaohs)墓中发现(赫勃奈尔Huebner)。然而染色工艺获得正确的发展则还是近50年的事。染色过程的特点，在于将纺织品置于能为织物所优先吸收的有色物质的水溶液中。假使，有色物质溶液仅被织物象海绵般地吸收，溶液的浓度并不改变，且织物的色泽可用水洗去，则这种过程不能算作真正染色，而仅为沾附而已。在真正的染色过程中，当有色物质被吸收时，染浴内染料浓度随之降低，且最后的染色品对水洗落色具有一定的阻力。本书即将讨论有关固体自溶液中优先吸收染料的原因以及各项参变因数如温度、浓度及其他物质存在下对染料—纤维体系的性能影响的定量探讨方法。

在对染色过程稍作详细考查时，首先可以看到，在正常染色织物内，各单纤维的全部厚度均完全、均匀染色，而并不仅染着其表面。关于这一点，可见各类染色纤维截面图，如图3。

但在实际上，这种理想状态并不能经常获得，染色操作常在染料还未在纤维内分散达到均匀前就被停止。在这样情况下，就可找到有“环染”纤维，这时染料仅在纤维表面，中心部分尚未染着，这种情况发生在所有纤维的开始染色阶段，尤其在低温时尤甚，这是因为低温使染料向纤维中间移动的速率降低。图4为羊毛及粘胶人纤截面，例示环染纤维的情况。其中羊毛及粘胶纤维均分别在60°C染色10分钟及2分钟。

① Ring dyed——译注。

图 5 为耐纶纤维截面，系特制以例示染料进入纤维内部之情况，图中所示纤维乃为外科用之粗耐纶缝线，由于纤维本身粗厚，故虽经延长染色时间，其中心部分染料仍未能渗入。在这种情况下，染料沿纤维直径的分布情况，可以用显微照相法定量地测出。如图 1 所示，在纤维表面染料浓度最高，而向中心递减。关于染料在纤维内部的扩散情况的研究，在以后（第五章）将再详述。

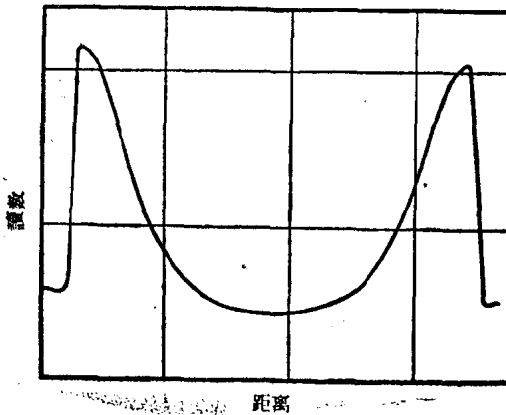


图 1

这样，假使认为真正的染色并不仅为表面着色，而染料又如何进入纤维中心？为了说明这一问题，有必要对纤维结构作进一步描述。所有纺织纤维都有一共同特点，即均由很长的线状分子组成而为线状聚合物。例示羊毛和丝为多缩氨基酸，棉及粘胶纤维都是纤维素双糖聚合物。而耐纶为聚酰胺等等，这些长链分子的平均分子量，一般在10000~20000之间<sup>①</sup>。虽然在纤维内长链分子其定向随纤维不同而变异很大，并且即使在适宜的条件下，也远不是完整的，然而通常长链分子均沿着纤维长度方向（纵向）排列，攀根射线研

① 所述分子量数值系对人造纤维和合成纤维而言，天然纤维其数值还将更大——俄注。

究表明：紡織纖維的衍射圖與旋轉晶体所得的規則衍射圖相同〔埃斯勃萊 (Astbury)；克拉斯 (Kratky) 和麥克 (Mark)〕，特別當纖維拉伸時，由於分子定向的增加，而使圖象增強。

這些圖象的形成證明，在纖維的某些部分內分子排列是有秩序和規則的，這些定向部分常稱為微晶体或微胞<sup>①</sup>，但這些部分並不能占有整個纖維，因纖維的物理性能與晶体所具有的性能相差甚遠。因而必須假設，微胞系置于不同特征的物質內，同時也有假設為晶体系分立地，似磚一般分別埋在不同物質中〔法爾 (Farr)；曼耶 (Meyer) 和麥克 (Mark)〕。但現在一般採取的觀念，則晶体並不是分立的，而是逐漸地消沉在纖維的，在化學性質上與晶体相同的不規則或無定形部分〔漢門斯 (Hermans)，克拉斯 (Kratky)〕。並進一步認為，一個單鏈分子可以通過、甚至可能是二個或更多的晶体的組成部分。纖維結構如圖 2 所示。

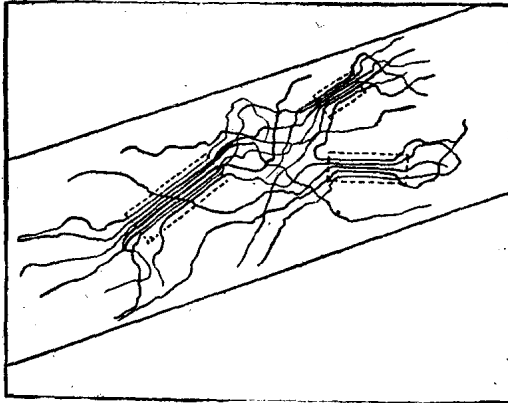


圖 2

因之，纖維系稠密地緊束着的且有定向的部分和較稀松的無定形部分組成，無定形部分可認為，貫穿整個纖維的網狀體系。關於

① микрелл——譯注。

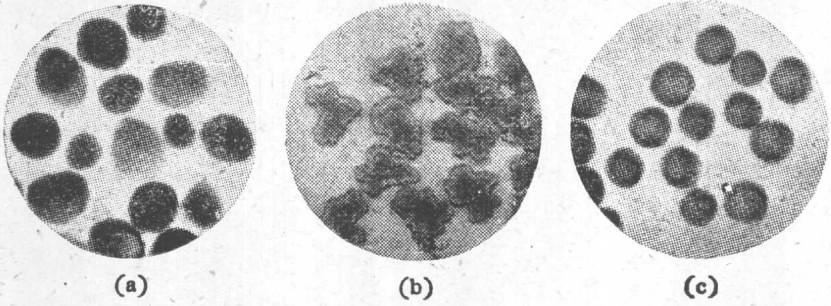


图 3

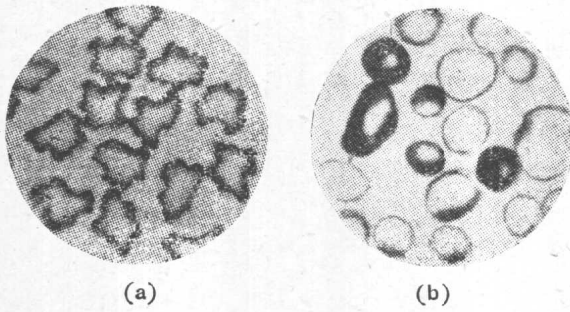


图 4

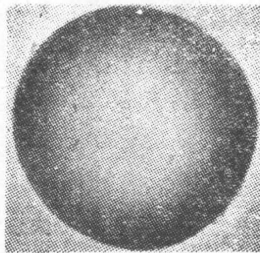


图 5

微晶体和无定形部分的相对量，曾被大量研究，但均尚未有十分确切的結論。

染料分子一般均較大，因之染料很少可能自纖維內規則地、紧密排列着的分子間透過。关于这一点，變根射綫研究証明，在很多场合是可信的。如埃斯勃萊和达偉遜 (Astbury and Dawson) 从羊毛在紧伸和汽蒸下的變根射綫图象的变化証实，纖維的微晶体部分可能发现进入的酸性試剂，虽然試剂本身并不显出變根射綫衍射特性。但是当羊毛用一系列分子大小不同的染料染色后，在纖維晶体部分却不发现有任何染料分子进入。这一情况，即使在更严的条件染色，也是相同的。另一方面，較小的分子如鉻酸、苯甲酸、萘甲酸和1-羟基-4 磺酸萘，則可以发现进入晶体部分是十分容易的，因之，分子极限大小是有决定性意义，其不能小于简单的單偶氮染料<sup>①</sup>。

从上述可見，染料分子透入纖維中部必須通过結構中无定形部分，所以必須适当地进行比較这些空隙的物理大小，及染料分子的大小。大部分染色过程均在水溶液中进行，当紡織纖維浸入水中后，常因有亲水性基团的存在，而有一定程度的膨大 (Swell)，从对干燥的和湿的纖維變根射綫的研究，有可能測出在晶体內分子鏈的空間，并証明这一空間不为水所显著影响 [埃斯勃萊 (Astbury) <sup>②</sup>]。因之，纖維在水中的所有膨大，必定在无定形部分。如此，纖維的空隙在水膨大状态要較干燥状态大得多。当然，纖維的膨化性質，从染色观点來說是很重要的。另外，纖維空隙經膨大后的变化，也可从粘胶纖維的染色來說明，粘胶纖維若以干燥状态浸入直接染料的酒精溶液，因未膨大而可保持不着染，但若先經水膨大，則立即着染 [摩頓 (Morton)]。这說明染料完全不能在未膨大的干燥状态透入粘胶纖維。可是，当在同样条件下，当干燥棉花

① 即染料分子有可能透入的分子不能大于單偶氮染料分子——俄注。

② 当原著中引証同一作者几篇文章时，这些数字表示章末参考文献的排列次序——俄注。

式銅氨纖維試之，則可上染，這說明這些纖維的空隙比粘膠纖維大<sup>①</sup>。

纖維空隙大小的測量，是相當困難的問題，迄今為止，僅有比較近似的測量方法。例如，在粘膠纖維中，一般均假設纖維的性質與它在制成薄膜時相同，摩頓（Morton）從可透性的測定指出，干粘膠薄膜不能為乙醇、苯或苦味酸等所透過。但當薄膜經水膨化以後，則就很易透過，因之，干薄膜上的空隙必定小於 5 Å 左右。經水膨大後透過薄膜的空隙平均直徑，可以從水擴散速度測定算得在 20~30 Å 左右。以上數字僅為平均值，在以其他方法如法萊依-維斯林（Frey-Wyssling）以金屬沉積在纖維內的方法推測，可有很大的空隙存在，直徑可達 100 Å 等。

在大多數蛋白纖維中，關於纖維空隙大小的了解是很少的，斯貝克門（Speakman）曾間接地從羊毛在不同的液體中的拉伸的研究，獲得有關羊毛空隙大小的情況。因為，假使液體能透入纖維，其有潤滑劑之作用，則纖維拉伸所需之功，將較在空氣內為減少。如此斯貝克門發現，在醇中分子量大於丙醇者，皆不能透入纖維，但是基恩（G. King）認為，此為一速率效應（Rate effect）。這樣，在干燥狀態其空隙之大小，必不超過 6 Å 左右。為了計算在水中膨大的纖維空隙，斯貝克門（Speakman）首先測定膠粒的大小，因膠粒在膨大時並不改變其大小。為此目的，他測定了在甲醇和癸醇混合液中拉伸纖維到 30% 所需的功。癸醇是不能透入纖維，但當加入 15% 甲醇後，拉伸所需之功劇烈降低，因為甲醇的進入，使空隙擴大，而使癸醇分子能同時進入。這種情況下空隙所增加的大小等於脂肪族碳鏈中 5 個碳原子的長度。在這一臨界點時纖維截面積膨大的測量，可算得膠粒本身的直徑約為 200 Å，最後從羊毛在水中的膨化程度及已知膠粒大小數值，便可算得在水膨大纖維上空隙大小約為 40 Å。

① 顯然，在粘膠纖維中有“整列的外層”存在——俄法。



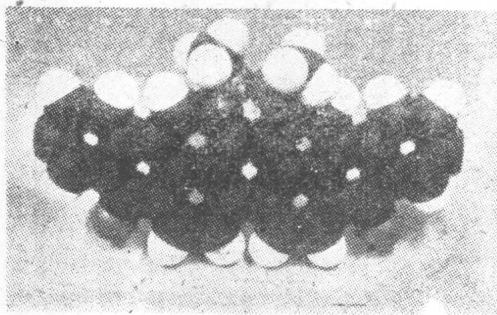
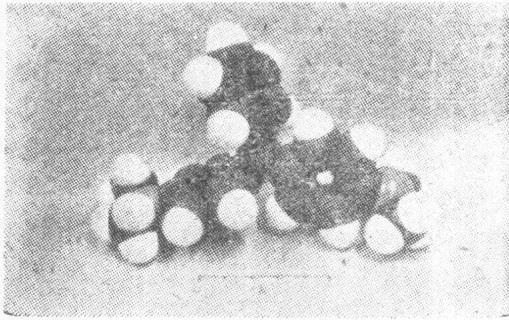
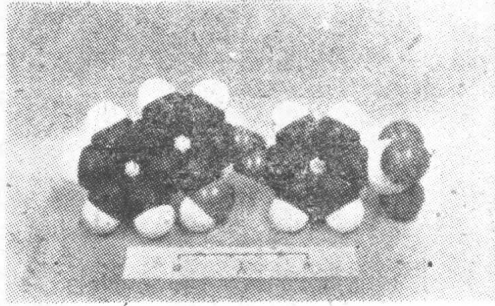


图 6