

15990

# 染色物理化学

下 册

(英) T. 維克斯太夫 著

董亨荣 水佑人 譯

中国財政經濟出版社

# 染 色 物 理 化 学

下 册

(英) T. 維克斯大夫 著

董 亨 榮 譯  
水 佑 人  
王 菊 生 校

中国財政經濟出版社

1962年•北 京

THE PHYSICAL CHEMISTRY  
OF DYEING  
BY  
THOMAS VICKERSTAFF  
• 1954 •

染色物理化学  
下 册

[英] T. 維克斯太夫 著  
董 亨 荣 譯  
水 佐 人  
王 菊 生 校

中国財政經濟出版社出版  
(北京永安路18号)

北京市书刊出版业营业許可証出字第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<sup>1/32</sup> · 6<sup>22</sup>/<sub>32</sub>印张 · 171千字

1962年5月第1版

1962年5月北京第1次印刷

印数: 1~2,500 定价: (10)1.05元

統一书号: 15166 · 077

# 染 色 物 理 化 学

下 册

(英) T. 維克斯大夫 著

董 亨 榮 譯  
水 佑 人  
王 菊 生 校

中国財政經濟出版社

1962年·北 京

THE PHYSICAL CHEMISTRY  
OF DYEING  
BY  
THOMAS VICKERSTAFF  
• 1954 •

染色物理化学  
下 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)

北京市书刊出版业营业許可証出字第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<sup>1/32</sup> · 6<sup>22</sup>/<sub>32</sub>印张 · 171千字  
1962年5月第1版

1962年5月北京第1次印刷

印数: 1~2,500 定价: (10)1.05元

統一书号: 15166 · 077

# 目 录

第十章 醋酸纖維染色	( 5 )
• 一、醋酸纖維的性質	( 5 )
二、盐基染料和简单有机化合物的吸附	( 6 )
三、醋酸纖維分散性染料染色	( 13 )
四、可溶性醋纖染料	( 30 )
第十一章 蛋白質纖維染色	( 34 )
一、染物的性質	( 34 )
二、蛋白質中氨基酸及多肽鏈的分布	( 38 )
三、天然蛋白質纖維的純化	( 42 )
四、羊毛对酸和碱的吸附	( 42 )
五、滴定曲綫的中点作为酸对羊毛的亲力的指标	( 64 )
六、温度对酸和碱的吸附的影响	( 69 )
第十二章 羊毛对染料的吸附	( 73 )
一、酸性染料及其在羊毛上的应用	( 73 )
二、酸性染色过程机理	( 75 )
三、羊毛吸附酸性染料的等温綫	( 77 )
四、羊毛对染料的最大吸收	( 84 )
五、酸性染料在羊毛酰胺基上的吸附	( 87 )
六、中性电解质在羊毛染色中的作用	( 90 )
七、吸附染料在纖維中的分布	( 94 )
八、染料对蛋白質亲和力的測定	( 97 )
九、染料結構和亲和力	( 111 )
十、羊毛染色动力学	( 114 )
十一、羊毛的均匀染色	( 121 )
十二、受損羊毛的染色	( 127 )
十三、酸性染料在羊毛上的迁移	( 132 )

十四、酸性染料的胶体性質	(135)
十五、酸性染料在羊毛上的湿处理牢度	(137)
第十三章 聚酰胺纖維染色	(142)
一、分散染料染耐綸	(145)
二、酸性染料染耐綸	(154)
三、其他染料染耐綸	(185)
第十四章 其他合成纖維的染色	(195)
一、小分子染料的应用	(198)
二、应用膨化剂增进纖維的渗透性	(200)
三、高温染色的应用	(203)
四、还原染料在奧綸染色上的应用	(206)
五、应用亚銅离子进行染色	(207)
六、聚氯乙炔及其他纖維的染色	(211)
七、結語	(212)

## 第十章 醋酸纖維染色

### 一、醋酸纖維的性質

纖維素酯及醚的衍生物已知的有很多，其中有一些已經投入工業生產，但是作為紡織生產應用且規模較大的僅為纖維素醋酸酯衍生物。硝酸纖維素也曾製成纖維形式，但有一個嚴重的缺點——極易燃燒。

纖維素的每一個葡萄糖剩基上都含有三個可以乙酰化的羥基。但是一般工業醋酸纖維並沒有完全乙酰化。關於這一點的原因是：三醋酸酯僅溶解於較貴的溶劑，如氯仿等。而所謂“次級醋酸纖維”，乙酰化的程度較低，約相當於二醋酸酯，很易溶於丙酮中。纖維素直接乙酰化不能獲得二醋酸酯，而只能從三醋酸酯的控制水解獲得。通常製備二醋酸酯的方法是將棉短絨狀的纖維素以冰醋酸、酸酐及硫酸混合液進行處理而獲得。在上述混合反應液中，棉花開始先完全溶解而得到“原級”三醋酸酯溶液，再加入水或稀酸，在縝密控制下使之部分水解而生成二醋酸酯，最後就再加入大量水分，使之沉淀析出。而市場出售的醋酸纖維則系二醋酸酯丙酮液溶液在空氣（干法）或水中（濕法）紡成。

從醋酸纖維素中乙酰基在纖維素鏈上分布的研究指出，酯化是相當均勻的，大部分纖維素葡萄糖剩基上至少含有二個乙酰基。倫琴射綫的研究結果顯示，市售醋酸纖維較原來纖維素的定向度為低，所得的衍射圖象界限不清，不足以決定纖維分子結構。但是從高定向度的試樣所得的圖象則可以指出：沿纖維軸的分子周期實際上和纖維本身的分子周期相同，所以乙酰化過程僅使纖維素分子鏈的旁基的尺寸有些改變而已（埃斯勃萊）。



## 二、盐基染料和简单有机化合物的吸附

醋酸纖維虽由纖維衍生而成，但有一个特殊的性質，即和纖維素的染色动态完全不同，直接染料几乎毫无例外地完全不能使这类纖維着色，大部分酸性染料也有相同情况。这种性質上的巨大变更的原因，是与乙酰化使纖維的表面特征改变有关的。如纖維素是高亲水性的，而醋酸纖維却是拒水性的。例如这类的纖維吸水率很低，在饱和状态下仅約8%，而粘胶纖維約为40%。这种性質上的改变当然会影响到纖維表面吸附物質的动态，同时也就很难期望直接染料会被拒水性的纖維素醋酸酯的表面所吸引；其次，由于纖維內表面的拒水性，在水染浴中纖維也很少膨化，如此微胞間的沟槽就很狭，直接染料就不可能进入这些沟槽，也不可能在此纖維內进行扩散。纖維結構变更的另一个結果是纖維素醋酸酯在水中的負表面电位較纖維素高得多，这就更促使对阴离子染料的相斥。

由于纖維素醋酸酯具有高負电荷的性質，不难发现这类纖維将会吸附阳离子的盐基染料。潘納斯 (Paneth) 和拉都 (Radu) 曾測出醋酸纖維素吸收次甲基蓝的数量 (0.027%)，发现这一数量相当于在纖維外表面形成一个单分子层。从纖維截面积显示，被吸附的染料仅限于外表面，而并没有产生渗透。这一結論得到曼耶、苏斯脫尔 (Schuster) 和勃罗 (Bülow) 及拉茨 (Lachs) 和派那斯 (Parnas) 等的研究的支持，同样指出，盐基染料不能渗入醋酸纖維，但对这一結論必須作某些保留，因为在試驗中染色試样系在室温下进行，所以染色時間很可能不足以建立真正的平衡。这一点同样會由克諾也夫那其尔 (Knoevenagel) 的研究所指出，他曾將纖維素三醋酸酯以不同的膨化剂进行处理，然后再用水洗滌而得到水-膨化纖維，这种纖維就可用次甲基蓝，在 25°C 进行染色，染色时染料的吸附速率也曾測出如表68所示，并发现吸附速度直接反映出纖維的膨化程度。

纖維膨化对直接染料染色的重要性會由林納尔 (Rheiner) 进

表68 膨化对纖維素三醋酸酯吸附次甲基蓝  
速率的影响 (溫度25°C)

纖維体积增加%	63	55	50	46	26	24	22	22	17	15
半染時間(分)	3	4	5	12	31	44	54	54	130	很大

行研究，他曾研究了部分乙酰化棉纖維在染色时的动态，即应用較为緩和的乙酰化混合試剂处理棉纖維所得的纖維，經分析相当于纖維素单醋酸酯。所得纖維經水洗及烘干后，对直接染料显示出沒有亲和力，但是可用分散性醋酸纖維染料进行染色(見后)。假使纖維在乙酰化后仅經水洗而不經烘干，在水膨化状态下直接投入水染浴中，則纖維可为直接染料所染着。染色纖維显示出着色均匀一致，同时纖維也不溶于丙酮中，这說明乙酰化是均匀一致的，在这一研究中，处理方法是与“免染法”不同的。在免染法中棉纖維以对-甲苯磺基氯化物处理，使所得纖維不能为直接染料所着色。如用分散性染料染色时，則纖維中心部分不能染着，这說明纖維的酯化仅限于纖維的外表面，因而可以为适当的溶剂所溶解。从这些結果可以清楚看到，在纖維素的每一葡萄糖剩基內引入一个乙酰基，并不完全破坏纖維微胞表面对直接染料的吸引力；但是将处理过的纖維經過烘干，則由于膨化程度很低，如果再将纖維置于水浴內，就能完全阻止較大的染料分子进入纖維。

华而可根据这些实验認為，正常的醋酸纖維在水染浴中具有的空隙大小是不足使染料分子进入纖維，只有当染料粒子能通过纖維本身，才能发生染着。因此醋酸纖維的染色过程与其他纖維完全不同，这个过程可看作为纖維內形成染料固体溶液。关于这一理論的另一个論据是基于：醋酸纖維染料在有机溶剂中的溶解度研究，以及这类染料及简单的有机化合物在醋酸纖維及溶剂中分布情况的研究。但是在目前，無論如何，認為染料渗透进入醋酸纖維的微胞部分的証据是不充分的；而較为可能的是，醋酸纖維的染色象所有其

他染料/纖維体系一样，系由染料扩散經過微胞間的沟槽而发生。在这里应当着重指出的是，区别固体溶液学說和吸附学說是沒有实际意义的，当含有一个游离碱性基的染料溶于醋酸乙酯时，染料分子就成溶剂化，換句話說，染料分子为紧密的溶剂分子层所包围，而这里很可能染料和醋酸乙酯的羧基之間氢鍵联接的存在是溶剂化力之一。假如酯基接于綫状的纖維素鏈上，那末染料的染着机理是相同的，而这种过程一般都称之为吸附。如果不考虑固体溶液的特征——溶質可以渗透穿过整个溶剂物質、而吸附仅限于微胞表面，那末溶解和吸附之間的差异就不再存在。

醋酸纖維在水溶液中对简单的酚和胺吸附情况的研究，对上述問題有相当的說明。克諾也夫那其尔发现苯酚、苯胺及二甲基和二乙基酒石酸酯在水溶液中为醋酸纖維所吸附，并且发现，当浓度增加时，溶質在醋酸纖維和水之間的分布維持一定的分配比例，而这与一个溶質在二种不相混和的溶剂中的分布动态是相一致的。曼耶、苏斯納尔及勃罗发现，邻-硝基苯胺可为醋酸纖維所吸附，同时他們也研究了浓度对吸附的影响。他們在研究时，将試驗体系在室温下維持14天，这样可能已十分接近平衡，所得結果如表69所示。从表可見，在纖維和水之間也有一定的分配比例存在。

表69 邻-硝基苯胺在醋酸纖維和水之間的分布

溶液中浓度 (%)	纖維中浓度 (%)	分配比例
0.0180	3.28	182
0.0144	2.62	182
0.0109	1.96	180
0.0070	1.32	186
0.0038	0.65	170
0.0018	0.33	182

上述結果可看作是把醋酸纖維的作用当作固体溶剂的論据，假如醋酸纖維对邻-硝基苯胺的吸收是符合于吸附定律，那末纖維所吸

取的溶質量与溶液中溶質量之間应有对数关系(福特里希等温綫), 这种关系是吸附作用的特征。假使适于郎格茂兰吸附等温綫、同时吸附位置的数目很大, 則这一等温綫在低浓度时同样也能有一定的分配系数, 因此如仅仅在这些結果的基础上来区分吸附还是溶解是不可能的。

假使一溶質在二种不相混的溶剂中都形成理想溶液, 那末分配系数在任何浓度下, 直至使二种溶剂都饱和为止, 都应当是常数, 同时在二种溶剂中饱和值比例因此也应相等。曼耶、苏斯脱尔及勃罗曾企图証明硝酸纖維素确是如此, 为此曾将硝酸纖維素置于邻-硝基苯胺的水溶液中, 并使溶液中經常有硝基苯胺固体存在, 以維持溶液饱和。經一个半月后, 纖維吸收18%的溶質, 而根据从稀溶液中測得的分配系数250計算則应吸取25%。卡他斯肯夫(Kartaschoff)在染料对酒精和醋酸纖維的分配研究中发现有类似的不一致的情况(見后述)。

遺憾的是, 这些結果对固体溶液学說來說既不能提供任何支持的也不能提供任何反对的証明。因为溶質浓度变化而分配比例維持一定的情况, 仅适于理想溶液, 对真溶液來說, 活度比例是常数, 而浓度則随溶剂的逐漸飽和与活度之間的差別而增加, 对醋酸纖維的固体溶液來說, 自然可以認為离理想溶液較远。另一方面, 观察所得的吸收过程与吸附过程的情况完全一致。如此, 这些結果就不能划分机理的界限。

馬斯頓(Marsden)和烏尔克范尔脫曾对苯酚的吸附作了較为詳尽和有意义的研究。他們曾应用三种不同乙酰基含量的醋酸纖維薄膜, 并使之和不同浓度、温度及电解質浓度的苯酚水溶液进行平衡。薄膜体积增加情况、苯酚及水的吸附数量曾經測出, 和克諾也夫那其尔的結果相反。馬斯頓、烏尔斯范尔脫并未发现苯酚在二个相之間有一定分配比例, 但发现了分布情况随浓度而变更, 如图92所示。

图中等温綫从O到A(此处曲綫猝然折斷)具有正常吸附过程

的曲綫类型，当以对数作图，或以  $(D)_\sigma / (D)_\sigma$  对  $(D)_\sigma$  作图可得一直

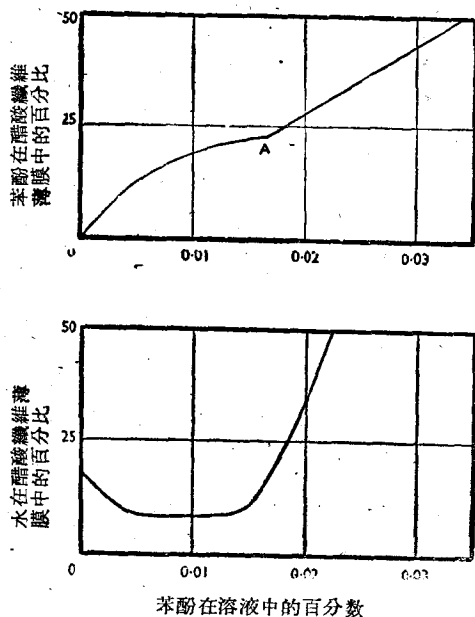


图92 醋酸纖維薄膜在苯酚水溶液中的膨化情况与苯酚浓度的关系

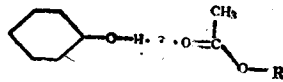
綫。当浓度大于A处相当浓度以上时，苯酚在醋酸纖維中的含量和水溶液中的含量之間呈现出直綫关系。但是在这些浓度情况下，薄膜膨大，同时变得更为可塑，所吸水量如第二条曲綫所示增加很大，在这时原先透明的薄膜已变成白色不透明状态。因之从这些結果可以合理地認为，当浓度低于A时，苯酚仅被吸收于纖維原先存在的微胞間沟槽的壁上；当浓度达到A时，驟然增加的膨化压力大大地破坏了薄膜的内部結構，驅使形成空穴，从而产生

不透明、膨大及增加对水的吸附，同时驅使大大增加吸收苯酚的位置数目。因此在高浓度时呈現的直綫关系，可能是說明属于吸收位置較多的第二个郎格茂兰吸附等温綫的开始。

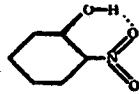
这些結果系由三种不同的醋酸纖維試样应用简单的苯酚吸附所得，但即使如此，仍不能証实固体溶液学說。在低浓度时，苯酚不能渗透入醋酸纖維的微胞內，而限于吸附在微胞間的表面。因之对分子尺寸較大的染料來說，不可能扩散通过纖維物質本質。

很清楚，假使苯酚与纖維的結合模型已知，那末上述結果就可用来計算醋酸纖維微胞的表面。可喜的是，馬斯頓和烏克尔范尔脱的研究对这一問題作出某些有意义的說明。这些作者作出了关于膨

化不能应用任何电离膨化的理論。因为在溶液中仅有的离子是苯酚离解的氢离子及苯酚离子，而酸溶液含有更多的氢离子也不能使纖維膨化。同样苯酚鈉盐溶液或加入的电解質也不会影响膨化程度；此外，纖維在苯酚的石油醚溶液中可膨化更大，而石油醚本身却不会使纖維膨化，苯酚在其中也不会电离。这样，活化剂必然是非离解的苯酚本身，为此这些作者認為，由于形成氢鍵苯酚才可能吸附在酯基上。



为了証明这一观点，他們也曾发现苯胺能形成氢鍵，同样也有膨化活性。而在苯酚內引入硝基及氯基后，可以增进形成氢鍵力。事实上膨化作用也有增加，但是在經基的邻位引入硝基，則如所众知将促使形成分子內氢鍵。



如此，这一化合物就不再能形成外界联結，所以事实上对膨化的醋酸纖維素來說是不活性。

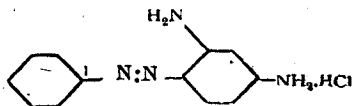
酚和酯之間形成氢鍵的可能性曾由高台所証实，他应用了紅外線測量发现，在苯酚和乙酸乙酯之間有这种鍵的存在。增加温度可使苯酚的吸取减少。同时馬斯頓和烏尔克范尔脱发现，吸附热在纖維开始剧烈膨化以前保持常数，数值約为 $-3.0$ 仟卡，这数值低于一般公認的氢鍵形成热的数值 $-6.0$ 仟卡。

假如苯酚的吸附系发生在酯基上，那末每一葡萄糖剩基就能和一或二分子的苯酚結合，而这又取决于剩基上的一个乙酰基还是二个乙酰基面向微胞表面。

如果剩基上二个乙酯基都可和苯酚結合，那末A点上苯酚的吸附数量( $0.0028$ 克分子/克纖維)可計算出纖維微胞的表面积为 $3.5 \times$

10<sup>6</sup>厘米<sup>2</sup>/克。这一数值和纖維素微胞表面积的数值相同，在这一范围，薄膜所增加的体积約为0.09毫升/克，假使沟槽为圆柱形，那末微胞間沟槽的直径約为10Å，如果每一个葡萄糖剩基仅和一个苯酚分子相結合，那末直径应为5Å。虽然这些直径的数值比纖維素的孔隙为小，但是对于醋酸纖維中常用的简单的葱醌或偶氮苯系染料的渗入來說則已足够寬大了。所以染料扩散通过这些沟槽而进入纖維是可能的，同时，沒有必要認为染料系扩散通过纖維物質本身。

另一个十分有利于固体溶液学說的发展的发现是几乎所有为醋酸纖維所吸附的物質，都可溶解于有机溶剂中，如多勃莱(Dobry)和杜克拉克斯(Duclaux)发现某些无机盐如硫氰酸高鉄、三氯化鉄及硫氰酸酮等可为醋酸纖維所吸附，同时也溶解于醋酸及乙醚中。拜奴里(Bernoulli)曾研究了孔雀綠(C. I. 657)在水和醋酸纖維及水和乙酸乙酯中的分布情况。他发现，这二体系在变更染料浓度及加入碘化物时，所呈現的动态完全相似。A. 勃尔(Burr)和C. 勃尔(Burr)测定了皮黃(C. I. 20)被醋酸纖維薄膜的吸附。他們发现吸附的染料量与染浴內染料浓度比起来是很小的，但是染料的游离色基却为薄膜大量吸附，这些作者結論認为，在染料盐酸盐的溶液中，纖維也仅吸收游离基。



所以有可能从这一基础上算出染料盐酸盐离解成游离色基及盐酸的平衡常数。誠然，染料的游离色基是可溶于有机溶剂，而盐酸盐是不溶解，由此就推論認为染料系溶解于纖維中。A. 勃尔和C. 勃尔还发现，相同重量的醋酸纖維薄膜不問薄膜的面积如何，可以吸附相等量的皮黃。这样可結論認为，这不是发生吸附作用，但这一点是不足以証明的，因为染色表面并不必須限制于薄膜的外表面，这是曾由潘納斯及其他人的研究所指出的。另外，A. 勃尔及C. 勃

尔所应用的染色温度也有利于染料的渗入。据此格林 (Green) 和桑贊 (Saunders) 曾将类似的作用发展成为一种染色方法, 即应用于所谓的衣屋納明<sup>①</sup> 染料的染色法。衣屋納明染料为胺和甲醛-亚硫酸氢钠的加成化合物, 可溶于水, 但在水染浴中缓慢释出不溶性的游离色胺, 然而为纖維所吸附。

所有上述这些类推, 说明了染料和有机溶剂間的溶剂化力可能在性質上是和染料吸引在醋酸纖維上相似。

### 三、醋酸纖維分散性染料染色

根据所有可以应用的酸性、直接及盐基染料对醋酸纖維的染色性能研究, 得出了某些有关这些染料对醋酸纖維的亲合力的一般規則。如此格林曾指出, 染料上有磺酸基的存在将使染料的亲和力降低, 而爱力司 (Ellis) 发现引入强碱性基則有相反的效果, 染料在有机溶剂中, 特别是丙酮及乙酸乙酯中溶解度高者, 一般十分有利于对醋酸纖維的染色。这些事实再結合有关对简单的酚及胺的吸附研究, 可以导出含有强碱性基团的氨基偶氮葱醌及氨基葱醌化合物类的染料。这些染料不含有磺酸基, 不溶于水, 但能以水分散体形式应用于纖維的染色, 这种水分散体可以染得鮮艳的色泽。

应用分散性染料染色时, 染料在水相中的分散程度是最重要的, 因此目前对这一問題的情况是, 染料制造者在制造染料时常使之經長時間研磨处理, 以使染料处于最适于分散的状态。染料一般以稳定的浓浆状出售, 而由染料使用者稀释应用即可, 或者在制造时将制成的分散体在大量过剩的分散剂存在下烘干, 成粉状出售, 应用时用冷水混和就可很容易地使之再分散。在实际染色操作中, 水染浴中除了含有所需数量的染料分散体外, 有时还外加一些分散剂, 一般常用的为磺化油如土耳其紅油, 需要染色的醋酸纖維材料就在这种染浴中于80°C染色約1小时, 然后水洗烘干。

① Ionamide.



醋酸纖維染色體系中，與一般染色體系不同之處是在於染料“不溶于”一個相中，而這就使研究帶來了很大的困難，因為染色過程是和分散狀態關係很大，因之，在目前很難說對醋酸纖維染色過程的研究中是否有十分滿意的研究。因為所有的報告都很少涉及分散相的特徵。因此這些結果是令人懷疑的。至少這些結果依賴於物理狀態的程度和它對化學組成的關係一樣。所以為了對這些不溶性染料的染色機理的討論方便起見，將分二部敘述，即分別論敘有關染料在纖維中的狀態，及染料在染浴的狀態及其自染浴轉移至纖維的情況。

### (一) 分散性染料在醋酸纖維中的狀態

醋酸纖維中染料所處的狀態曾由卡他斯肖夫進行了重要的研究，他回顧了各種染色理論，根據醋酸纖維中不含有活性基團，首先否定了化學結合學說，關於吸附學說他同樣認為是沒有根據的，他從當時X-射綫分析說明醋酸纖維是一過冷的液體，不含有晶體。因此他認為這是固體溶液學說，並根據染色過程的顯微鏡觀察支持了這一觀點。從顯微鏡觀察指出，在染色初期纖維上復蓋有一厚層染料粒子，但不久即消失，而纖維就染着。從這一點他結論認為，固體染料溶解在纖維中。假使事實如此，那末染色可以在乾燥狀態發生，而事實上卡他斯肖夫發現，醋酸纖維在60°C和固體氨基蔥醌一起搖動可以染着。

維克斯太夫和華脫同樣應用顯微鏡研究了醋酸纖維用分散性蔥醌染料染色的過程，但不能肯定卡他斯肖夫的觀察，在他們的實驗中發現，纖維和染料粒子撞擊，而很少附着在纖維上，除非纖維着色很深，這些觀察曾為米爾遜 (Millson) 及透爾 (Turl) 所肯定。維克斯太夫和華脫認為：卡他斯肖夫所得的結果與他實驗時所用條件有關，在卡他斯肖夫的實驗中，纖維為顯微鏡載物玻璃及蓋玻璃所夾住，這樣纖維就可能作為染料分散體的濾紙。維克斯太夫及華脫在實驗時，應用了很大的電熱液池，其中將醋酸纖維繞於玻璃框上，再置於染液中，染液能在纖維周圍循環。這樣染料粒子不會吸