

染色理论化学

(日) 黑木宣彦 著 陈水林 译

下册

纺织工业出版社

染色理论化学

下 册

〔日〕黑木宣彦 著
陈 水 林 译

纺织工业出版社

下册

〔日〕黑木宜彦 著

陈水林 译

•

纺织工业出版社出版

(北京阜成路8号)

保定地区印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

•

787×1092毫米 $\frac{1}{32}$ 印张: 10 $\frac{1}{2}$ 字数: 233 千字

1981年7月 第一版 第一次印刷

印数: 1—8000 定价: 1.65元

统一书号: 15041·1083

内 容 提 要

本书比较系统而深入地介绍了染色的理论化学和各种纤维，特别是各种合成纤维的染色机理。

本书分上、下两册。上册主要介绍染色的理论化学及纤维素纤维、蛋白质纤维的染色理论；下册主要介绍醋酯纤维、耐纶、维尼纶、聚酯纤维、丙烯腈系纤维、聚烯烃纤维的染色理论。

本书可供染整专业的科学研究人员、工程技术人员及大专院校师生参考。

封面设计：王允华

科技新书目：4—23

统一书号：15041·1083

定 价：1.65元

目 录

第十三章 醋酯纤维的染色	(1)
第一节 分散性染料的染色	(3)
一、分散性染料对醋酯纤维的 染色平衡.....	(6)
二、分散染料与醋酯纤维结合的 本质.....	(13)
三、染料分子结构的影响.....	(18)
四、分散染料的染色过程.....	(25)
五、亲和力、染色热、染色熵.....	(37)
六、染色速度.....	(41)
七、在有机溶剂中的溶解度和染着性 的比较.....	(50)
八、饱和值.....	(52)
第二节 水溶性染料 (沙丽赛) 的染色	(55)
参考文献.....	(59)
第十四章 耐纶的染色	(62)
第一节 酸性染料的染色	(63)
一、普通酸性染料的染色.....	(63)
二、1:2 型金属络合染料对耐纶的 染色.....	(75)
三、酸性染料对耐纶的亲和力.....	(78)
第二节 分散性染料的染色	(83)
第三节 各种染料的扩散系数和染色速度	(90)
第四节 亲和力和扩散速度的关系	(99)

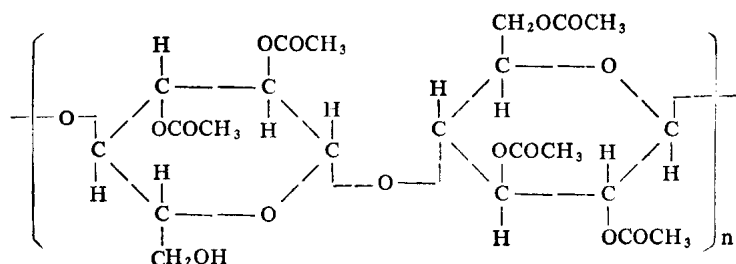
第五节	热处理的作用	(108)
第六节	其他染料对耐纶的染色	(114)
	参考文献	(116)
第十五章	维尼纶的染色	(120)
第一节	直接染料和其他阴离子染料染色	(121)
一、	直接染料	(121)
二、	直接染料的盐效应	(126)
三、	酸性染料	(135)
四、	一价无机阴离子对酸性染料染色 的影响	(144)
第二节	沙丽赛染料	(146)
第三节	盐基性染料	(152)
第四节	分散性染料	(159)
第五节	水溶性非离子化合物	(165)
第六节	维尼纶染色的特异性	(168)
第七节	染色速度	(171)
	参考文献	(174)
第十六章	聚酯纤维的染色	(177)
第一节	分散性染料染色	(179)
第二节	在分散性染料对聚酯纤维染色时载体 的作用	(196)
一、	有关载体作用机理的学说	(197)
二、	纤维内部结构变化说的论据	(200)
三、	载体的作用机理	(213)
四、	水的载体作用	(215)
五、	有机化合物的结构和载体效果	(216)
第三节	水-醇系的染色以及由薄膜层上的热扩	

散对分散性染料与聚酯纤维亲和力的	
测定·····	(221)
第四节 热处理引起染色性能的变化·····	(242)
第五节 改性聚酯纤维的染色·····	(243)
参考文献·····	(245)
第十七章 丙烯腈系纤维的染色·····	(248)
第一节 具有盐基性染色座位的丙烯腈纤维的	
染色·····	(249)
一、丙烯腈-乙烯吡啶共聚体的	
染色·····	(250)
二、均聚体的酸性染料染色·····	(255)
第二节 具有酸性染色座位的丙烯腈纤维的染	
色·····	(262)
一、丙烯腈纤维与阳离子染料结合的	
本质·····	(262)
二、聚丙烯腈纤维与阳离子染料之间	
的相互作用·····	(269)
三、含阴离子性基的聚丙烯腈纤维和	
阳离子染料的相互作用·····	(275)
第三节 丙烯腈纤维的染色速度·····	(276)
一、表观染色速度公式·····	(276)
二、扩散公式·····	(280)
三、混合染色·····	(283)
第四节 丙烯腈纤维的匀染·····	(296)
一、染料在纤维内部的扩散·····	(296)
二、阳离子性缓染剂·····	(299)
三、阴离子性缓染剂·····	(304)

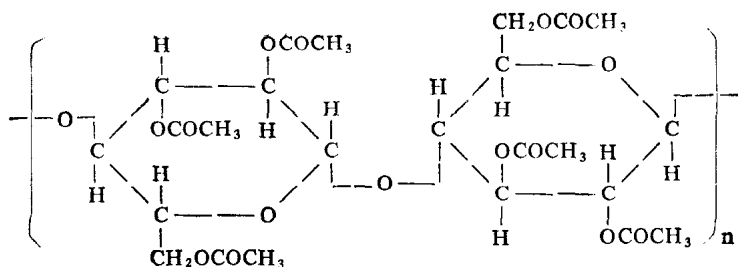
第五节	热处理的作用·····	(306)
第六节	直接染料高温染色·····	(312)
	参考文献·····	(315)
第十八章	聚烯烃及其他难染纤维的染色·····	(318)
第一节	聚烯烃纤维的染色·····	(318)
	一、尿素和食盐的影响·····	(323)
	二、金属盐改性的聚丙烯用染料·····	(325)
第二节	含氯纤维的染色·····	(326)
	参考文献·····	(327)

第十三章 醋酯纤维的染色

普通醋酯纤维，是指二型醋酯纤维素(纤维素的OH基三醋酸化以后,再适当地水解,使含醋酸根54~55%,它可溶于丙酮)的丙酮溶液经干式纺丝而得的纤维。这种纤维在第一次世界大战后不久即已问世,历史很久。然而,最近由于找到了OH基全部酰化的三醋酯纤维素的工业溶剂(二氯甲烷),所以首先在英、美市场上出现了三醋酯纤维(结合的醋酸根为61.5~62.5,商品名为特里塞尔 Tricell、特里兰 Trilan、安奈尔 Arnell等)。从其结合的醋酸量来看,二型醋酯纤维素每个葡萄糖单位的三个OH基中有约 $2\frac{1}{2}$ 个被酰化,因此为了区别于三醋酯纤维,往往称作 $2\frac{1}{2}$ 醋酯纤维。两者的结构式如图13-1所示。而 $2\frac{1}{2}$ 醋酯纤维中每一个纤维素二糖单元的六个OH基中有一个游离的OH基。



$2\frac{1}{2}$ 醋酯纤维素



三醋酸纤维素

图13-1 $2\frac{1}{2}$ 醋酸纤维素和三醋酸纤维素的化学结构

第一次世界大战中，作为飞机涂料而大量生产的醋酸纤维素，在战后为了寻找销路而转向纤维界，以醋酸纤维而进入市场。当时的染料几乎都是棉用和蛋白质纤维用染料，对醋酸纤维简直就不能上染，因而，醋酸纤维的染色就成了大问题。为了确立这种纤维的染色方法，就用了十年时间。然而也有人认为，醋酸纤维不能染色是当然的事。首先因为该纤维没有羊毛那样的碱性基团，当然不能与酸性染料结合。又因纤维素的有规则的分子排列由于部分乙酰化而受到破坏，从而对于那些具有与纤维素立体结构相适应的分子结构的直接染料已经失去了直接性。从纤维的亲水性来看也是如此，由于亲水性较强的羟基被乙酰化，醋酸纤维与一般纤维素相比相当疏水〔无机性/有机性比值：纤维素为2.9， $2\frac{1}{2}$ 醋纤为1.2，三醋纤为1.0；吸湿度(RH65%)：粘纤为13%， $2\frac{1}{2}$ 醋纤为6%，三醋纤为3.2%〕，当然可以想象得到，使用一般亲水性强的染料是不能染色的。实际上，染料中含磺酸基、羧基等越少，对醋酸纤维的染着性就越好。完全不含这种水溶性基团的不溶性染料以分散状态使用，对醋酸纤维的染色性最为优越，这是1923年克拉维尔(Clavel)等人^[1]的发

现，为目前的分散染料的出现打下了基础。

第一节 分散性染料的染色

分散性染料最简单的定义^[2]为：一种完全为了醋酯纤维染色的需要而发明的水溶性较低，通常以微细的水分散状态而使用的染料。但是，综观市售的分散性染料，就其主要性质，大体可归纳为如下几点^[3]：

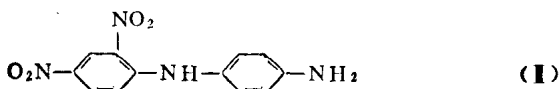
(1) 低分子量的单偶氮、 α -氨基蒽醌、二苯胺衍生物：



赛利通坚牢橙 GR



赛利通坚牢紫 R



SRA 金黄 IX

(2) 高熔点 ($>150^\circ\text{C}$) 的结晶物质，与差不多相同分量的分散剂共同研细，在染浴中能以 $0.5\sim 2.0\mu$ 大小的粒子稳定地分散。

(3) 本质上是非离子性的，但含有芳香族和脂肪族的 $-\text{NR}_2$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}$ 、 $-\text{OH}$ 基等。

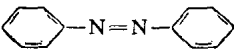
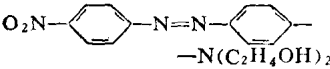
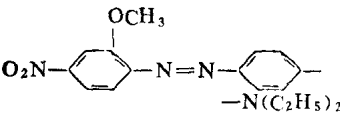
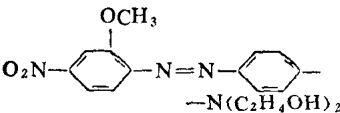
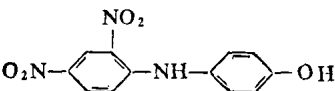
(4) 在染色条件下，水溶性较低，但至少要有 0.1 毫克/升溶解。

(5) 纯染料对醋酯纤维的饱和值比较大 (30~200 毫克/克)。

(6) 在染色工艺中不起化学变化。

拜德 (Bird) 等叙述了典型的分散染料的化学结构、熔点、溶解度等^[4]。表13-1、13-2所示为其部分数据。

表13-1 典型分散染料的物理性质 (偶氮与二苯基胺型)

结 构	分子量	熔 点 (°C)	在醋纤上的 颜色	在水中溶解度 (毫克/升)	
				25°C	80°C
	182	68	黄	5	—
	330	206	红	0.4	18.0
	327	139	红	<0.1	1.2
	360	155	红	7.1	240.0
	275	195	黄	6.0	108

某种染料，特别是蒽醌系染料于染色条件下在水中溶解甚微。但是加入分散剂，例如肥皂之类以后，其溶解度就显著提高。这是因为分散剂形成胶束，而染料晶体又在该胶束中溶解之故。分散剂对溶解度增加的效果可由拜德等人的实验 (表13-3) 得到证明。

表13-2 典型的分散染料的物理性质 (蒽醌类)

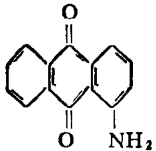
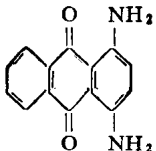
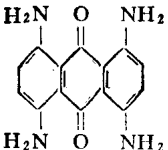
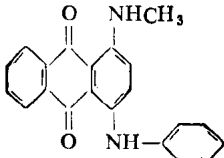
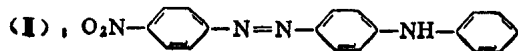
结 构	分子量	熔 点 (°C)	在醋纤上 的颜色	在水中溶解度 (毫克/升)	
				25°C	80°C
	223	252	黄~茶	0.4	9.0
	239	211	蓝光红	0.2	7.5
	268	>300	蓝	0.9	6.0
	328	148	蓝	<0.2	<0.2

表13-3 纯分散染料在0.5%分散剂溶液中80°C时的溶解度(毫克/升)

分 散 剂	染 料	橙 (I)	橙 (II)	紫 (I)
水		9.5	0.5	17
油酸钠		60	46	57
蓖麻油 + 40克分子氧乙烯		99	140	59
油酰 p-甲氧基苯胺磺酸钠		26	17	34



一、分散性染料对醋酯纤维的染色平衡

关于水相分散染料对醋酯纤维染色的上染等温线，已在第四章第一节中说明。根据吉里斯等人的分类，属于C型，也就是直线型。拜德等人^[4~11]实验所得的结果都是直线型的。如图13-2，这与溶质在两种不相混溶剂之间分配时等温线的形状是一致的。因此，一般都把醋酯纤维看作固体溶剂，分散染料在水和固体溶剂之间进行分配。固溶体说或溶解说就是这种理论。但是，仅从等温线的形状来推测染色机理是极不可靠的，因为与其他染色体系的情况一样，非溶解而仅仅是吸附的曲线，以及朗格缪尔型曲线，在其开始部分也可以呈直线。（当然，正如斯达布 Stubbs^[12]所说，在实际的分散染料染色时，应该还要把固体染料相作为第三相来考虑，在这种场合，作为溶液相化学位与纤维相化学位相等之点的轨迹等温线，由于固体染料相的化学位低，仅表现为直线部分，对此应加以充分考虑。然而，在此所述的场合，固体染料相是不存在的。）

分散染料染色的醋酯纤维表现出光的二色性^[13]，这也表明染料分子

是沿着纤维分子链而排列的，这样的受到约束的排列状态是否能算得上溶液都成问题。

具体地以吸附机理来说明直线型等温线者为吉里斯 (Giles) 等人的“楔子（拉链）理论”。就是说，在染料对

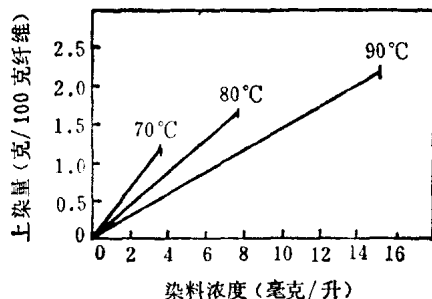
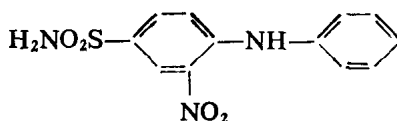


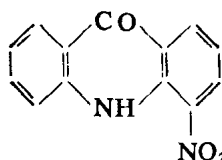
图13-2 p-硝基苯胺-N-乙基-N-乙氧基苯胺对醋酯纤维的上染曲线

纤维的吸引力比水高时，纤维间的结合更易被染料所切断而不是由水来切断。此时，如果染料分子的大小适当，染料也能进入未被水分侵入的纤维结构中。此时的纤维结构恰似由滑子打开的拉链一样被打开，结果就帮助了其他染料分子进一步进入纤维。这样，一旦一个染料分子被吸附，就会又造成新的吸附座位，有利于进一步吸附，从而会表现为直线型吸附曲线。然而，这种楔子开口作用一旦遇上比较高度结晶的领域，纤维间结合不能被切断，就骤然停止。这就是吸附等温线的方向急剧改变而成为水平直线的原因（参看第四章第一节）。

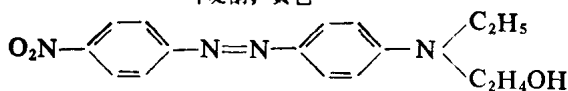
另一个有趣的事实是，由非水溶液的染色结果。赫特（Heit）等人^[14]用下述三种染料分别在苯、甲醇、醋酸丁酯、四氯化碳中进行染色，其结果形式上全部都符合朗格缪尔型的吸附等温线。



磺酰胺，黄色



吡啶酮，黄色



偶氮型，红色

在这种场合，如果非水溶剂仅是起一种输送介质的作用，那么即使溶剂不同，也应该得到相同的曲线。而实际上如图

13-3 所示, 曲线随溶剂的种类而不同。这就表明, 溶剂同时也影响到染料的吸附作用, 此时具有膨润力的溶剂并不有效。这就暗示出, 溶剂与染料争夺纤维内的座位。也许正是对聚合体良好膨润的力妨碍了聚合体对染料的吸收。

怀特^[15]对染料在聚合体中溶解以及在吸附位置吸附这两种场合, 从高分子热力学的角度推导出有关的函数式, 参照上述实验结果表明, 染料在纤维中不是溶解, 而是吸附。以下介绍有关溶解与吸附的推导情况。

(一) 染料在聚合体中溶解

在聚合体溶液中, 聚合体分子链的各部分常常相互靠近, 相互制约。对这样的凝胶体系, 弗洛莱 (Flory) 曾作了热力学的研究,

但是如果这能适用于具有少量交联而又有柔曲性的高分子物溶解染料和水的场合, 则可得式 (13-1) :

$$\ln N/N_0 = \ln v_3 + \left(1 - \frac{1}{X}\right) v_2 - X_{12} v_1 v_2 + X_{23} v_2 (1 - v_3) + X_{13} v_1 (1 - v_3) + \frac{v V_3}{V_2} \left(v_2^{\frac{1}{2}} - \frac{v_2}{2}\right) \quad (13-1)$$

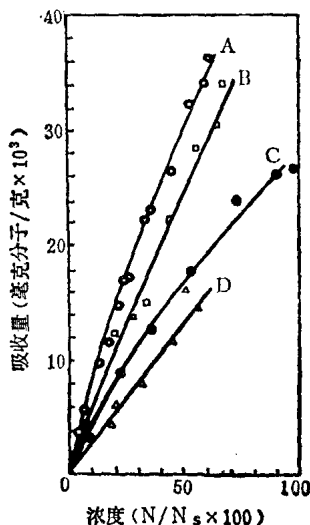


图13-3 25℃时醋酯纤维由各种溶液中对偶氮染料的吸收量

A—苯 B—CCl₄ C—甲醇
D—醋酸丁酯