

染色和印花过程的 吸附与扩散

(苏)格·叶·克里切夫斯基 著
高敬琮 译

纺织工业出版社

Ts193
1326

染色和印花过程的吸附与扩散

〔苏〕格·叶·克里切夫斯基 著

高敬琮 译

纺织工业出版社

内 容 提 要

本书总结了染色、印花过程的两个基本阶段——吸附与扩散的基本概念和规律。给出了染料-纤维体系热力学和动力学参数的定量估算方法；讨论了在染色、印花过程中，平衡与非平衡范围内，热力学和动力学特性的联系。本书还阐述了染料上染纤维动力学数学模拟法的全部理论和实验数据。阐述时考虑到能把这些数据应用于实际过程的最优化结果。

本书可供从事印染工作的工程技术人员、科研人员阅读，也可用作大专院校染整专业师生的教学参考书。

责任编辑：岳秀枚

ДИФФУЗИЯ И СОРБЦИЯ В ПРОЦЕССАХ КРАШЕНИЯ И ПЕЧАТНИЯ Г.Е.КРИЧЕВСКИЙ

染色和印花过程的吸附与扩散

〔苏〕格·叶·克里切夫斯基 著

高敬琮 译

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

787×1092毫米 1/32 印张：3 20/32 字数：130千字
1985年12月 第一版第一次印刷

印数：1—5,000 定价：2.00元

统一书号：15041·1399

译 者 序

作者Г. Е. 克里切夫斯基 (Кричевский) 是苏联印染专家, 莫斯科纺织工学院沙道夫 (Салов) 教授的研究生。本书是作者在苏联莫斯科纺织研究所研究成果的总结。

染色和印花的最终结果是染料被纤维固着。这是一个复杂的物理化学过程, 影响因素很多, 所涉及的基础学科范围很广。作者特别强调染色理论对纺织材料染色、印花技术进步的推动作用(见本书结论部分)。他抓住染色、印花过程中的传质现象—吸附和扩散—这一基本过程, 紧密联系具体染色、印花条件的特性, 详细阐明扩散和吸附的基本规律。作者着重讨论了染料—纤维体系的热力学和动力学参数的定量估计方法以及这两种参数间的联系。

在阐述上述问题时应用了不可逆过程热力学原理。此外, 作者应用以线性代数为基础的数学模拟方法建立染色、印花过程的数学模型, 试图将染色过程理论化、定量化, 目的在于使人们能够可靠地预测、调节和控制工艺过程。这是本书的一大特点。虽然, 在这方面, 作者所得到的结果还是初步的、近似的, 但确已指出了染色理论研究的一个方向, 很值得借鉴。

不同于五十年代威克斯达夫的《染色理论化学》和六十年代黑木宣彦的《染色理论化学》, 本书抓住重点, 而不是在论述染色理论化学的所有方面, 因而堪称专论; 阐述基本规律, 而不拘泥于种种染料—纤维体系具体材料的罗列, 力求举一反三。这是它的第二个特点。

鉴于本书在科研、教学上的参考价值，目前国内这方面的书籍又很少，冒昧地推荐给读者。望能抛砖引玉，并对我国染色理论化学的更深入研究和染色、印花技术的更大进步起一点促进作用。原文中的明显错误已在译文中改正，不另加说明。但是，由于本人水平有限，难免有错误或不妥之处，欢迎读者批评指正。

本书承蒙北京化纤工学院钱润琴同志在百忙中校阅译文，西北纺织工学院何明籍同志提出过宝贵意见，在此，表示衷心的感谢。

译 者

一九八四年五月

前 言

纺织材料的染色和印花过程，实质上是以染料从外部介质向纤维内的传质现象为基础的。

染料的相间传质是由在外相(介质)中的染料向纤维表面的扩散、在纤维外表面的吸附、在纤维中的扩散和在纤维内表面上的吸附所组成。这一传质过程以染料上染(固着)在纤维的内表面上而结束。理论上，上染速度可能与上面列举的四个阶段的每一步所涉及的动力学有关。

在现有的各种各样染色印花工艺过程和设备中，我们遇到了种类繁多的染料和纺织纤维。这些染料和纺织纤维在其染料-纤维体系内、外相结构上完全不相同，且染料固着在纤维上的力本质上也是多种多样的。

外相可能是液态、固态和气态。在染色过程中所使用的外部液态介质，乃是染料在水中和有机溶剂或其混合物中的溶液、分散液和悬浮液。

固态外部介质为印花过程所特有。根据浆料性质和固色时热处理的条件(饱和蒸汽和过热蒸汽、干热空气)的不同，固态外部介质可以是一种溶胀的或干燥的高聚物薄膜。

当分散染料热溶法上染热塑性纤维时，就出现了气态外部介质，即在高温下呈升华的染料气体的形式。它以染料分子在蒸气中的不同聚集度为特征。近年来正在加速研制用以转化为气态的染料进行染色的方法。

物理性质不均匀的内相纤维并不比外相更简单。根据纤

维超分子结构的不同，可以扩散和吸附染料的纤维区域，仅仅是纤维内部容积的一部分。染料分子可及的有效纤维容积，决定于染料分子或离子的体积尺寸和纤维内的微孔尺寸。亲水性纤维素纤维、蛋白质纤维的有效容积比疏水性酯纤维和合成的聚酰胺、聚酯、聚丙烯腈和聚烯烃纤维大得多。纤维的有效容积可能随染料上染条件，即温度、载热体本质、纺织助剂的形态、介质pH等因素而有较大的变化。

染料上染纤维是染色和印花过程的最终目的，是相间传质的结果。这个过程主要是靠染料在纤维内表面上进行的吸附。

吸附键的机理、能量特性和本质，与染料的化学结构和性质，以及纤维的化学、物理结构有关。这些因素决定着在染色制品的使用过程中，颜色经受不同作用时的稳定性的大小。

染料在纤维上的吸附可以区分为物理吸附和化学吸附，靠极性和非极性的范德华力及氢键而发生作用。化学吸附又包括可逆(离子键)吸附与不可逆(共价键)吸附。

由上可知扩散和吸附乃是决定染料上染纤维的基本现象。同时，纤维和染料的性质、具体的上染条件，都对任一情况下的这些现象的特征产生重大的影响。

考虑本书的结构时，作者提出的任务是在书中阐述扩散和吸附现象的一般规律，与阐述这些现象在纺织材料的染色印花条件下表现的特性之间应维持一个合理的比例。因为这时会发生这样的危险，即是在阐述这些现象的基本规律时太深，或是埋没在有关各类染料在不同化学性质的纤维上扩散和吸附的各个问题的大量情报资料中。至于对所提出的这一任务，能成功解决到何种程度，只好由读者来鉴定了。

作者对莫斯科纺织学院纤维材料化学工艺教研室的全体同事表示感谢。

第六章是专门的一章。该章阐述了莫斯科纺织学院纤维材料化学工艺教研室新研制的、评价纤维固着染料动力学的定量方法。此章是与A.Н. 柯诺列夫 (Королев) 合写第一节；与И.И. 萨斯拉夫斯基 (Заславский) 合写第二节。

作者将愉快地接受读者的所有批评和建议。

作者

目 录

第一章 纤维、染料和外部介质的	
基本物理-化学性质	(1)
第一节 纤维的性质	(1)
一、化学性质.....	(3)
二、物理性质.....	(6)
三、表面性质.....	(7)
四、容积性质.....	(12)
第二节 染料的性质	(17)
第三节 外部介质(染料在其中向纤维	
扩散)的性质	(21)
一、染色溶液的结构和性质.....	(23)
二、染色所用有机溶剂的性质.....	(28)
第二章 染料在外部介质中的状态	(30)
第一节 水溶性染料在水溶液中	
的状态	(32)
一、染料离解.....	(32)
二、染料聚集.....	(35)
三、染料水溶液分散性的特征.....	(42)
四、影响水溶液中染料状态的	
基本因素	(44)
第二节 染料在有机溶剂中的状态	(52)
第三节 水分散染料	(59)
第三章 染色和印花过程的扩散作用	(65)
第一节 染料上染的基本动力学阶段	(65)

第二节 染料扩散的基本规律.....	(68)
第三节 分子扩散机理.....	(72)
第四节 向纤维表面的扩散.....	(75)
一、对流扩散.....	(75)
二、层流状态的扩散.....	(77)
三、在湍流中的扩散动力学.....	(81)
第五节 染料在纤维中的扩散.....	(86)
一、表观扩散系数.....	(89)
二、无限或半无限平板层扩散或 单层薄膜中的扩散.....	(91)
三、稳定态薄层厚度为 l 中的扩散.....	(93)
四、在将两溶液分开的厚度为 l 的平板 层(薄膜)中非稳定态的扩散.....	(93)
五、由有限体积被搅拌溶液向厚度为 $2l$ 的 平板层的扩散(考虑流体动力学).....	(96)
六、在圆柱体中的扩散.....	(96)
七、由有限体积被搅拌溶液向圆柱体中 扩散(考虑流体动力学).....	(97)
八、扩散系数改变时的扩散.....	(99)
九、扩散系数与浓度的关系.....	(99)
十、扩散系数随纤维自由容积的变化.....	(100)
第六节 染料在纤维中扩散的机理.....	(102)
一、染料在被溶液(熔融物)填充的纤 维孔道中扩散.....	(102)
二、染料在纤维的自由容积中扩散.....	(116)
第四章 染色和印花过程中纤维对 染料的吸附.....	(141)

第一节 染料与纤维吸附键的类型.....	(143)
一、物理吸附.....	(144)
二、化学吸附.....	(149)
第二节 染料吸附等温线.....	(154)
一、线性等温线.....	(157)
二、多分子层吸附等温线.....	(163)
第三节 纤维吸附染料的热力学.....	(167)
一、染料对纤维的亲合力.....	(167)
二、吸附热.....	(170)
三、吸附熵.....	(175)
第四节 纤维吸附染料的机理对 亲合力计算的影响.....	(177)
一、中性染料分子被疏水热塑性 纤维吸附.....	(179)
二、染料离子的吸附.....	(181)
第五节 分配系数K与染料在外部 介质中溶解度的关系.....	(198)
第六节 纤维中染料的状态.....	(201)
第五章 染料-纤维体系的动力学 和热力学性质间的联系.....	(208)
第一节 非平衡过程热力学的基本原理.....	(209)
第二节 应用非平衡过程热力学估计染料 上染过程进行的速度.....	(212)
第六章 染色、印花过程中染料上染——扩散 与吸附现象的动力学数学描述.....	(219)
第一节 边界条件的选择和纺织材料 间歇法染色的数学描述.....	(220)

一、用水溶性染料染色	(221)
二、用分散染料染色	(225)
第二节 描述染色、印花过程动力学	
力学的模块法	(227)
一、外部介质消耗过程的模块 (未考虑水解)	(228)
二、水解过程的模块	(229)
三、外部介质消耗的模块 (考虑水解)	(230)
四、纤维中进行过程的模块	(231)
五、在纤维中进行过程的模块 (看作集中参数体系)	(239)
六、两步染色情况的近似分析	(245)
结论	(249)
主要规定符号	(254)
参考文献	(256)

第一章 纤维、染料和外部 介质的基本物理- 化学性质

第一节 纤维的性质

现代，尽管聚合物化学和聚合材料的生产已经蓬勃发展，但是纺织纤维的品种还是基本稳定的。主要是由各种天然纺织材料（棉、麻、羊毛、丝）、各种人造纤维（水化纤维素、醋酯和三醋酯）、合成杂链纤维（芳香聚酰胺、脂肪聚酰胺、聚氨酯、聚酯）和碳链纤维（聚丙烯腈、聚乙烯醇类聚烯烃）组成的。

按照文献〔1〕资料，预计在最近十年内不会出现完全崭新的纺丝聚合物。看来用传统的聚合物相互混合来生产纺织纤维的趋势，还将保持下去。改善这些传统聚合物的性质要靠对这些聚合物进行物理的和化学的改性处理。

若纺织纤维的品种保持不变，则单一形态和组合形态纤维之间的比例近年来已经发生了重大的变化，即合成纤维的生产，首先是聚酯纤维在总产量中的比例已急剧增加〔2〕。表1引述了近二十多年内、世界产量中纤维比例的变化〔3〕。

纺织纤维所用染料品种的构成、染料产量的增长以及在生产平衡中各染料之间的比例是任意的，它反映了纺织原料

平衡的动态变化。染料和纤维生产趋势之间的这种类似关系，还反映在用于合成纤维制品染色和印花的分散染料得到了积极的发展。不过，用于天然纤维、人造纤维素纤维产品染色的还原染料和活性染料仍在继续发挥着重大的作用，因为这些纤维制品在世界纺织原料生产中仍保持着很大的份量。

为了坚牢地固着染料，纤维应该具有一定的化学结构和物理结构。纤维应该具有一定的活化中心，染料是吸附在这些活化中心上的。纤维还应具有亚微孔体系，以形成发达的内表面(容积)。在纤维内表面上，染料被吸附的量，保证了必要的染色深度。可供染料进行扩散和吸附的纤维有效容积，并不一定要象纤维素纤维和蛋白质纤维那样，从一开始就有发达的亚微孔体系。象热塑性合成纤维那样，它们的自

表1 1960~1982年纺织纤维品种比例
在世界产量中的变化动态

纤 维	1960年		1965年		1972年		1975年		1982年	
	1000t	%	1000t	%	1000t	%	1000t	%	1000t	%
棉纤维	10300	67.9	10900	60.6	11930	50.2	12700	47.1	13850	40.6
人造纤维素	2660	17.6	3400	19.1	3660	15.4	3650	13.5	3600	10.5
羊毛	1500	9.9	1600	8.9	1560	6.5	1500	5.6	1500	4.4
疏水(天然和 人造)纤维	14460	95.4	15940	88.6	17150	72.1	17850	66.2	18950	55.5
合成纤维	700	4.6	2050	11.4	6620	27.9	9120	33.8	15200	44.5
聚酰胺纤维	406	2.7	1021	5.7	2420	10.2	3100	11.5	4250	12.4
聚酯纤维	123	0.8	457	2.6	2510	10.6	3720	13.8	6950	20.4
聚丙烯腈纤维	109	0.7	402	2.2	1260	5.3	1800	6.7	3800	9.4
其它	62	0.4	170	0.9	430	1.8	500	1.8	800	2.3
合 计	15160	100	17990	100	23770	100	26970	100	34160	100

由容积可以直接在染料上染时，在热的作用下产生，或在特殊化学试剂（增塑剂）的作用下使纤维膨胀产生。

一定品种和类型的染料的选择，与纤维的化学结构和物理结构有关，与供吸附染料的潜在活化中心的种类和性质、这些活化中心的可及性以及染料对活化中心亲和力的大小有关，还和染料分子与原来就存在的、或在其上染过程中产生的孔隙和微缺陷（空穴）之间的空间尺寸比例有关。一定的工艺条件（介质pH、温度、纺织助剂）有助于增强染料对纤维的亲和力，有助于提高活化中心的可及性。

由上可知，为了控制染料上染过程，必须具有纤维态聚合物的化学、物理结构和性质方面的知识，这些结构和性质对染料上染的影响最大。属于这类性质的，首先是基本链节的化学结构、聚合度、纤维的结晶部分和无定形部分的比例、取向度、内表面、孔隙度和热性能（分解温度、熔点、软化点、玻璃化温度）。同时，有关这些性质在上染条件下，即在温度、不同的载热体和化学试剂等因素的作用下发生变化的数据，也是极为有用的。

一、化学性质

纤维的化学性质决定了染料对纤维的亲和力。所以，纤维的化学性质对染料上染影响很大。因为，构成纤维态聚合物的基本链节的官能团、大分子端基以及大分子链上的其它主价元素，乃是潜在的活化中心，染料在这些活化中心上可以进行物理吸附和化学吸附。

以纤维素大分子及其基本链节——失水六环葡萄糖作为例子来进行讨论，对于直接染料、活性染料、还原染料、偶氮染料上染时，活化中心乃是纤维素基本链节上的羟基。它可以和上述全部染料分子的助色团形成氢键，也可以和活性

表2 各类染料及其在各种纤维态聚合物

高分子上发生吸附的活化中心

纤维	活化中心的结构	染料类别	染料-纤维键型
纤维素	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH}^{\text{①}} \\ \\ \text{---} \text{C} \text{---} \text{O} \text{---} \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \text{OH}^{\text{①}} \end{array}$	直接、活性、还原、 硫化、偶氮、粗苯胺	氢键、范德华相互作用、疏水键、共价键
蛋白质	—SH (仅羊毛)	酸性、酸性铬媒、	离子、配价、氢键、
羊毛	$\text{NH}_2, \text{---OH}, \text{NH}$	金属络合、阳离子、 活性	疏水、共价键
丝	$\text{---COOH},$ $\text{---(CH}_2\text{)}_n\text{---}$	酸性、金属络合、	离子、氢键、范德
聚酰胺	$\text{---COOH}, \text{---NH}_2,$	活性、分散	华相互作用、配价、
脂肪	$\text{---CONH---},$ $\text{---(CH}_2\text{)}_n$		疏水键、共价键
芳香	$\text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---}$		
聚氨基甲酸酯	$\text{---NH}_2,$ $\text{---NH---CO---},$ O $\text{---(CH}_2\text{)}_n\text{---}$	同上	同上
醋酐	$\text{---O---C---CH}_3,$ O	分散	氢键
聚酯	$\text{---C---O---C},$ O $\text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---},$ $\text{---(CH}_2\text{)}_n\text{---}$	同上	氢键、范德华相互作用、疏水键

续表

纤 维	活化中心的结构	染 料 类 别	染料-纤维键型
聚丙烯腈	$-\text{COOH}, -\text{SO}_3\text{H},$ $-\text{OSO}_3\text{H},$ $>\text{NH}_2,$ $-\text{CH}_2-\text{CH}-$ $\quad\quad\quad $ $\quad\quad\quad-\text{C}\equiv\text{N}$	阳离子、酸性、分散	离子键、氢键、范德华相互作用
聚乙烯醇	$-\text{OH},$ $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$	直接、活性、分散	氢键、共价键
聚烯烃	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-,$ $\text{CH}_2-\text{CH}-$ $\quad\quad\quad $ $\quad\quad\quad\text{CH}_3$	分散、特殊染料	氢键、范德华相互作用、配价键

①表示基本链节上吸附染料的活化中心。

染料形成共价醚键。

表 2 列出了高分子纤维态聚合物的潜在活化中心以及可吸附在这些活化中心上的各类染料。

由表 2 可见，不同类别染料的选择决定于纤维态聚合物的潜在活化中心的结构。根据纤维的活化中心和染料的结构，染料与纤维可能发生广泛的相互作用（从分子间的物理结合到共价化学键）。纤维的潜在活化中心种类越多，活化中心的化学本质越是多种多样，在这些纤维染色时选择一定类别染料的可能性就越大。相反，纤维潜在活化中心的种类有限，则选择染料类别的范围便急剧缩小，纺织材料染色固着的可能性也就小了。天然蛋白质纤维，特别是羊毛能够联系的染料活化中心最丰富，合成聚烯烃纤维的活化中心最贫