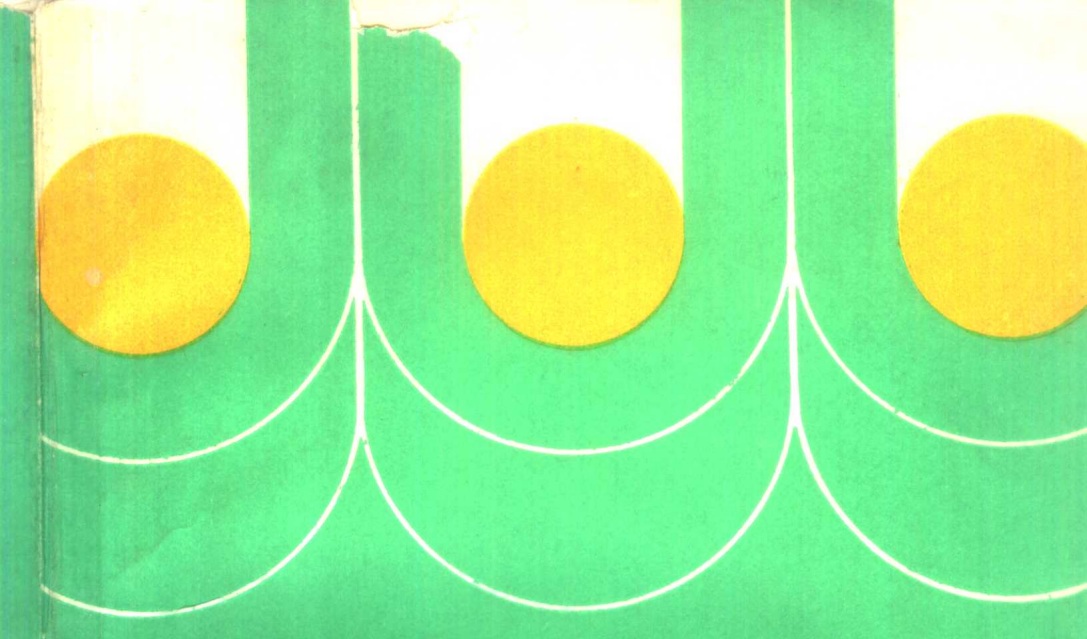




活性染料 染色的理论和实践

宋心远 沈煜如

纺织工业出版社

活性染料染色的理论和实践

宋心远 沈煜如 编著

纺织工业出版社

内 容 提 要

本书系统介绍了活性染料的发展、结构、性能,染色的基本理论、反应历程和动力学,以及各种纤维织物的染色工艺等,并对各种染色工艺作了全面的分析和比较。本书内容丰富,是活性染料染色的一本专著。

本书可供染整工程技术人员、纺织高、中等院校染整专业师生阅读,也可供从事染料生产的有关人员学习参考。

特约编辑:岳秀枚

责任编辑:陈伟康

活性染料染色的理论和实践

宋心远 沈煜如 编著

*

纺织工业出版社出版

(北京东直门南大街4号)

冶金工业出版社印刷厂印刷

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:19 字数:488千字

1991年9月 第一版第一次印刷

印数:1—4,000 定价:8.75元

ISBN 7-5064-0313-7/TS·0307

前 言

自1956年活性染料正式工业化生产用于纤维素纤维染色以来,活性染料有了很大的发展。现在,它不仅用于纤维素纤维织物的染色和印花,在蛋白质等纤维织物的应用方面也迅速在扩大,已成为最重要的一类染料。

随着新型活性染料和新助剂的不断出现,活性染料的染色工艺也得到相应发展,对有关染色理论也深入进行研究,并发表了大量的文献和资料,但很少有系统介绍活性染料染色理论和应用工艺的书籍。基于上述原因,我们将近年来已收集到的资料和自己在这方面的研究结果编写成此书。希望对我国进一步发展活性染料的应用能有所贡献。

本书主要供纺织工业染整工程技术人员和纺织高、中等院校师生参考。为此,本书的重点是介绍活性染料对各类纺织纤维的染色理论、反应历程和动力学,以及染色工艺,包括近年出现的一些染色新工艺,例如活性染料的低碱或中性固色、催化固色、微波固色等。活性染料应用于各种混纺织物,特别是聚酯/纤维素纤维混纺织物的染色越来越多,本书另列一章专门介绍了各种染色工艺,包括各种一浴染色工艺。活性染料染色后的水洗是大家关心的一个问题,本书对此也作了专门介绍。

为了详细介绍和分析有关问题,选用了我们近几年来的一些科研成果,包括尚未发表的论文报告和个人的见解。在编写过程中得到校内外一些同志的帮助,为本书提供了不少资料和宝贵意见,在此一并致谢。

由于我们的水平和经验有限,书中缺点和错误之处在所难免,希望专家和读者批评指正。

编 者

目 录

第一章 绪论	(1)
第一节 活性染料的初期发展.....	(2)
第二节 活性染料的近代发展.....	(8)
第三节 活性染料的结构特征与今后发展	(19)
参考文献	(25)
第二章 活性染料的活性基	(26)
第一节 脂肪链载体类活性基	(26)
第二节 杂环载体类活性基	(41)
第三节 其它类活性基	(90)
一、碳芳环为载体的活性基.....	(90)
二、酸衍生物活性基.....	(93)
三、甲醛衍生物活性基.....	(98)
第四节 具有多个活性基的染料.....	(100)
第五节 交联染色染料和交联剂.....	(115)
参考文献.....	(120)
第三章 活性染料染色的基本理论	(121)
第一节 活性染料染色的上染过程.....	(121)
第二节 染色热力学基础.....	(127)
一、化学位、亲和力和直接性.....	(128)
二、吸附等温线	(139)
三、染料和纤维的分子间作用力	(141)
四、染色热	(145)
五、染色熵和水的结构变化	(146)
第三节 染色动力学基础.....	(151)
一、染料在纤维中的扩散	(152)
二、染料在扩散边界层中的扩散	(161)

三、染料在纤维中的扩散模型	(163)
四、匀染和移染	(165)
参考文献	(168)
第四章 活性染料的反应历程和反应性	(169)
第一节 亲核加成-消除取代反应	(172)
一、反应历程	(172)
二、染料结构和反应性	(175)
第二节 亲核加成反应	(197)
一、反应历程	(197)
二、染料结构和反应性	(200)
第三节 其它反应历程	(203)
一、脂肪链载体活性基的亲核取代反应	(203)
二、发生多次亲核加成和消除的反应	(204)
三、酸衍生物活性基的反应	(206)
四、甲醛衍生物活性基的反应	(209)
第四节 溶剂及反应介质对反应的影响	(210)
参考文献	(215)
第五章 活性染料反应动力学	(216)
第一节 活性染料的水解、醇解和氨解反应	(216)
一、活性染料的水解反应动力学	(216)
二、活性染料的醇解反应动力学	(230)
三、活性染料的氨解反应动力学	(239)
第二节 活性染料与纤维素纤维的反应	(243)
一、纤维素纤维的化学结构和反应性	(243)
二、活性染料和纤维素纤维的反应动力学	(247)
三、影响固色反应速率及固色效率的因素	(251)
参考文献	(271)
第六章 纤维素纤维纺织品的浸染、卷染工艺	(272)
第一节 工艺概述	(272)

一、浸染工艺过程分析	(272)
二、浸染主要工艺因素	(283)
第二节 常用各类染料的染色特性	(289)
一、卤代均三嗪类染料	(289)
二、卤代嘧啶及卤代喹噁啉类染料	(297)
三、乙烯砜类染料	(298)
四、具有两个不同活性基的染料	(300)
第三节 纤维素纤维纺织品的浸染工艺	(302)
一、棉纱线染色	(302)
二、粘胶散纤维及长丝染色	(309)
三、针织物染色	(312)
第四节 纤维素纤维织物卷染工艺	(313)
一、棉、粘纤维织物卷染	(314)
二、线绉、羽纱织物卷染	(317)
第五节 催化和其它浸染与卷染工艺	(318)
一、催化染色工艺	(318)
二、中性固色工艺	(329)
三、季铵化纤维素纤维活性染料染色工艺	(331)
参考文献	(339)
第七章 纤维素纤维纺织品的轧染、轧卷堆染色工艺	(341)
第一节 轧染工艺	(341)
一、工艺概述	(341)
二、浸轧-汽蒸(常压饱和蒸汽)工艺	(343)
三、浸轧-焙烘工艺	(352)
四、浸轧-常压高温汽蒸工艺	(354)
五、低碱或非碱固色工艺	(358)
六、泡沫、微波染色工艺	(365)
第二节 活性固着染料——Indosol 染料染色	(368)
第三节 轧卷堆染色工艺	(369)

一、工艺概述	(369)
二、普通法冷轧堆工艺	(371)
三、快速冷轧堆工艺	(387)
四、两浴浸轧冷卷堆工艺	(388)
五、浸轧热卷堆工艺	(390)
参考文献.....	(391)

第八章 蛋白质纤维和合成纤维纺织品染色..... (393)

第一节 羊毛纺织品的染色..... (394)

一、羊毛染色特性	(394)
二、羊毛用活性染料及其性质	(402)
三、染色助剂	(416)
四、染色工艺	(425)

第二节 蚕丝纺织品的染色..... (429)

一、蚕丝染色特性	(429)
二、蚕丝用活性染料及其性质	(435)
三、染色助剂	(443)
四、染色工艺	(448)

第三节 合成纤维纺织品染色..... (452)

一、锦纶织物染色	(452)
二、氨纶织物染色	(456)
三、维纶织物染色	(457)

参考文献..... (458)

第九章 混纺纺织品染色..... (460)

第一节 聚酯与纤维素纤维混纺织物浸染..... (460)

一、工艺概述	(460)
二、分散和活性染料染色条件的比较	(461)
三、两浴法染色工艺	(462)
四、一浴两步法染色工艺	(469)
五、一浴一步法染色工艺	(476)

六、活性固着染料和分散染料一浴法染色工艺	(503)
七、活性染料和分散染料一浴法染色后的清洗	(504)
八、各种浸染工艺过程的比较	(506)
第二节 聚酯与纤维素纤维混纺织物轧染	(507)
一、工艺概述	(507)
二、分散染料热溶固色的两浴工艺	(507)
三、分散染料热溶固色的一浴两步工艺	(508)
四、分散染料热溶固色的一浴一步工艺	(511)
第三节 其它混纺织物染色	(517)
一、聚酰胺与纤维素纤维混纺织物染色	(517)
二、聚丙烯腈与纤维素纤维混纺织物染色	(521)
三、维纶与纤维素纤维混纺织物染色	(522)
四、羊毛与纤维素纤维混纺织物染色	(523)
参考文献	(525)
第十章 活性染料染色后处理及牢度	(526)
第一节 活性染料染色后的洗涤	(526)
一、水洗标准和理论基础	(527)
二、水洗条件的选择	(530)
三、水洗方法	(533)
第二节 活性染料染色后固色处理	(542)
第三节 活性染料染色牢度	(549)
一、活性染料染色产品的褪色和变色	(550)
二、活性染料染品的断键和渗色	(562)
三、活性染料染色对纤维性能的影响	(586)
参考文献	(593)

第一章 绪 论

我国在史前就已应用天然染料染制纺织品,并力图使染色产品有良好的颜色牢度。从染色加工发展历史看,染色牢度的提高,特别是染色物颜色湿牢度的改善与染色工艺的发展有着密切的关系。

一百多年前,染色都是用天然染料。当时颜色湿牢度较好的纺织产品主要是用媒染染料染得的。自 1856 年珀金(Perkin)发明合成染料以后,人们才逐渐采用各类合成染料来染色。当保蒂格(Böttiger)于 1884 年发现不经媒染处理就可直接染上棉纤维的刚果红以来,合成染料才得到更加迅速的发展。可是它所染得产品的颜色湿牢度却很差。为了改善产品颜色的湿牢度人们在染料上染纤维后,一般可通过铜盐、阳离子或甲醛等有机化合物处理;或将某些含有可重氮化氨基的染料在纤维上重氮化后,再和适当的偶合剂在纤维上发生偶合反应而完成染色;或用某些重氮化合物溶液处理染色织物,在纤维上和某些具有羟基或氨基的直接染料偶合形成分子量较大的染料等方法来提高或改善染色品的湿牢度。其中有些处理方法一直沿用至今。

染色工作者们应用还原染料、硫化染料及不溶性偶氮染料染色,虽然也有较好的颜色湿牢度,但这些染料的染色工艺一般较为繁杂,而又因染料分子和纤维的结合力不强,颜色的湿摩擦牢度也不理想。

常用酸性、阳离子染料染蛋白质及聚酰胺纤维和腈纶,其分子间可发生库伦引力结合,有较高的亲和力和上染速率,但湿牢度良好的只是一些分子结构较大、特别是疏水组分含量较高的染料。

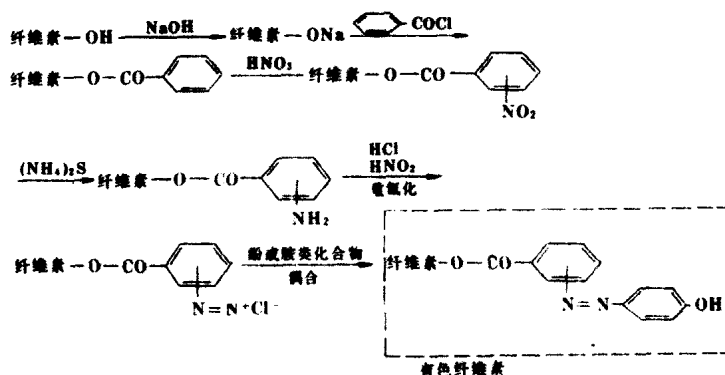
还有用分散染料染合成纤维和酯酯纤维,虽然分散染料在水

中的溶解度很低,但同样由于染料分子和纤维分子之间作用力较弱,因而在一些亲水性稍高的如聚酰胺纤维及维纶和酯酯纤维上的湿牢度也不高。

所有上述染料和纤维分子之间的结合都属物理或物理化学结合,其结合能一般较低,在数千焦/摩以下。人们希望染料分子和纤维分子之间有更强的结合能,这样不仅可以提高染料对纤维的结合量,还可获得坚牢的颜色,特别是良好的湿牢度。典型的化学键能约为 125.6 千焦/摩,若使纤维和染料能发生共价结合,在水中就不会发生离解,这样可以提高染色的颜色湿牢度。这是染料生产者、染色和印花技术人员长期以来共同努力解决的课题。

第一节 活性染料的初期发展

所谓活性染料,是指可和纤维形成共价结合的一类染料。称“活性”染料并不恰当,按染料的结构特征或染色特性理应称为反应染料。由于活性染料名称已在我国广为采用,故本书仍称这类染料为活性染料。

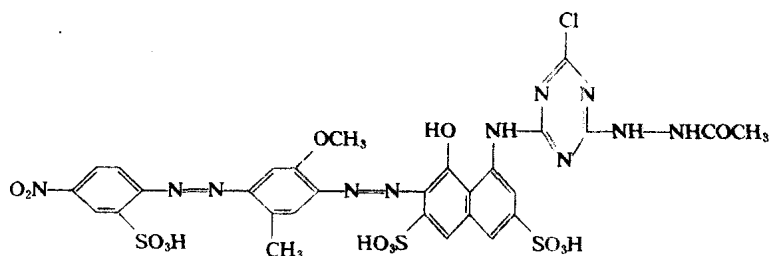


早在 1895 年, クロス(Cross)和比文(Bevan)用浓烧碱溶液处理纤维素纤维, 获得碱纤维素, 然后用苯甲酰氯等处理, 最后可获

得纤维素有色酯化合物,从而使有色化合物和纤维素分子间建立共价结合(反应过程如上述)。如此处理,获得有色纤维素纤维不仅工艺复杂,而且色谱也不全,有色体多半为黄或红色的、简单的单偶氮结构,所以没有实际应用价值。

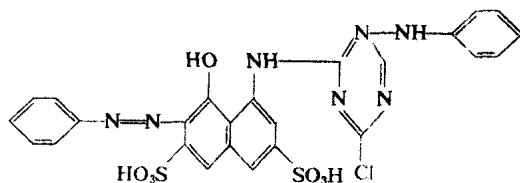
与此类似,施罗特(Schroeter)于1906年用对苯磺酰胺基苯磺酰氯在煮沸的氯仿和吡啶溶液中处理棉,得到含硫量为2.77%的纤维素材料,将此纤维素材料和对硝基苯的重氮化合物在醋酸钠溶液中缓慢地偶合,得到一黄色的纤维,而用1-苯磺酰胺基萘-4-磺酰氯处理,则得到橙棕色的纤维。

1920年,有人用三聚氰氯与一分子蓝色染料和一分子黄色染料缩合,获得具有高直接性的绿色染料,三聚氰氯环上的第三个氯原子往往再用氨基或芳胺基来取代。但一些产品,例如下示结构的染料的氯原子是未被取代的:

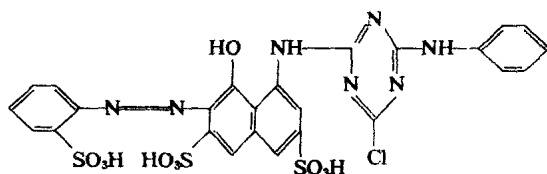


Chlorantine Fast Blue 8G

这种染料具有一个未被取代的氯原子,在一定条件下,应可和纤维素反应形成共价结合,可是当时未被认识。这些染料与以后发展起来的一氯均三嗪活性染料结构非常相似。而有的染料几乎和现在的活性染料结构完全一样。例如在1923年申请的专利中的如下染料:



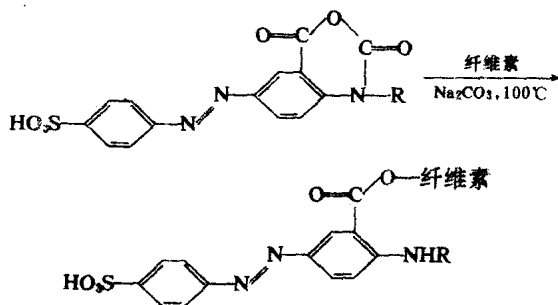
它几乎和 C. I. 活性红 3 (C. I. 18159) 的结构完全一样。当时, 前者是研制用于羊毛染色的。实际上它就是现今的一氯均三嗪活性染料。在有碱剂存在时可和纤维素发生共价结合, 只是当时还未被认识到的缘故。



C. I. 活性红 3 (C. I. 18159)

1922 年又有人发现, 用具有硝基的芳基磺酰氯化物处理碱纤维素, 再经还原, 可制得具有氨基的纤维素酯。将此纤维素酯如上述方法那样进行重氮化及偶合, 可得到多种有色纤维素纤维。

1924 年, 甘特 (Günther) 制得 N-羧氨基苯甲酸酐的有色偶氮衍生物, 发现它可以在水溶液中和未经烧碱处理的纤维素反应 (只需加纯碱) 形成共价结合, 得到浓黄色的染色纤维。其反应如下:

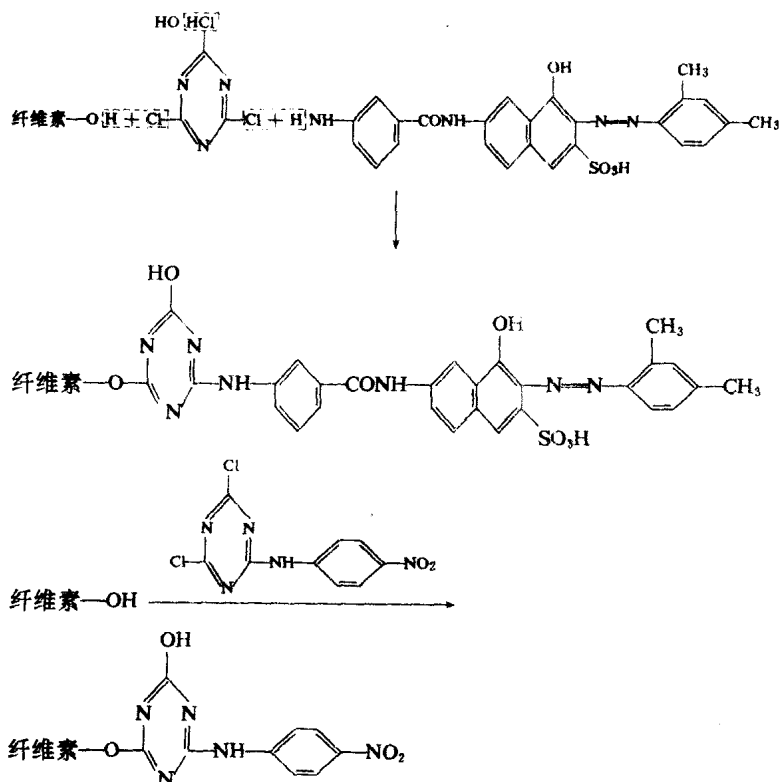


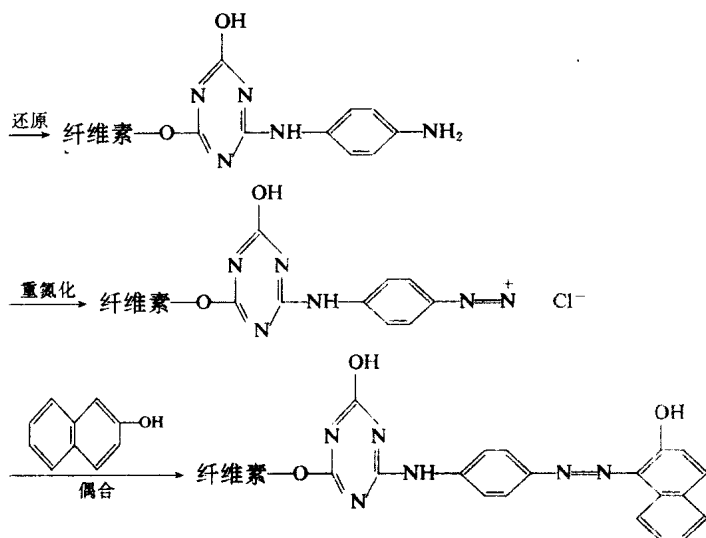
由于反应条件不易控制, 存在的氨基对 pH 也很敏感, 未能得到进一步的发展和应用。但这是人们直接将有色物质和纤维素反应进行染色的开始, 所以还是有其重要历史意义的。

两年后, 佩科克 (Peacock) 用 4-硝基苯基二甲基苯基氢氧化铵在与上述相同的条件下和纤维素反应, 再将这种纤维素醚产物还原、重氮化和偶合, 得到了坚牢的有色产品。利用季铵化合物和纤

纤维素反应只是在 1940 年生产耐洗的拒水剂时才被重视。近年来新生产的活性染料,又利用具有季铵基的杂环作活性基,可以在近中性的条件下和纤维素反应,形成共价结合。

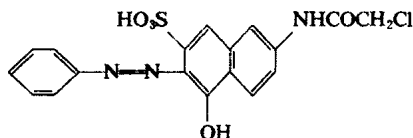
1929 年,哈莱(Haller)和黑肯道恩(Heckendorn)用三聚氰氯在有机芳烃溶剂中与纤维素反应,变性的纤维素和含氨基的染料反应,使染料和纤维素分子间发生共价结合。也可将二氯均三嗪的具有硝基的芳胺衍生物和纤维素反应,然后经还原、重氮化以及偶合,形成有色的纤维素纤维。其反应过程如下:





由这种方法获得共价结合的染料,显然难于被实际生产所接受,但这对以后制取活性基为均三嗪的染料打下了重要基础。

在 1929 年所发现的具有氯乙酰基的下示结构的染料,染羊毛有非常好的湿牢度。

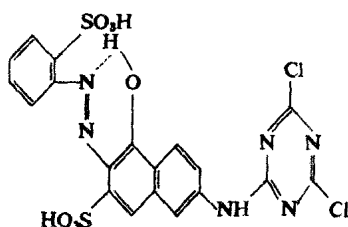


这是由于氯乙酰基和羊毛的氨基反应,离去氯离子,建立了共价结合的原因。现在知道,这种反应在中性和 pH 为 1 的条件下均可发生。现在应用的某些活性染料就具有氯乙酰活性基,如用于羊毛染色的 Drimalan 活性染料,其结构表示为 D-NHCOCH₂Cl。

与此类似,具有 β-氯代乙胺基磺的染料(D-SO₂-NH-CH₂CH₂-Cl)也可获得非常好的湿牢度。具有这种结构的染料在日后将是一类重要的活性染料。

1944 年,汽巴公司获得从具有 β-羟基乙磺硫酸酯基的重氮化合物制备染料的专利。但染料芳环上不具有磺酸基,只能用于酯酯

和聚酰胺纤维的染色。在 1948 年赫司脱公司研究具有乙烯砒和 β -羟基乙砒硫酸酯基的染料, 这就是 1952 年出现的雷玛兰 (Remalan), 主要用于羊毛染色的活性染料。此类染料目前已是纤维素纤维染色的主要染料之一。而在 1953 年, 汽巴公司制成的 Cibalan Brilliant 染料是具有—氯均三嗪活性基的, 也是用于羊毛染色。这两类染料在当时并不很成功。1954 年拉蒂 (Rattee) 和斯蒂芬 (Stephen) 研究氯代均三嗪活性染料染纤维素纤维, 并使之可以实际应用。斯蒂芬制成浆状的二氯均三嗪染料。拉蒂发现, 如果棉织物先浸渍染液, 再经过烘干, 最后用烧碱溶液处理, 可以顺利地染色, 染料直接性也较高, 而且加入电解质到碱溶液中可以大大降低碱的用量。他还发现, 一氯均三嗪染料在印花色浆中有良好的稳定性, 在有纯碱或小苏打存在的条件下, 经过适当时间的汽蒸, 可以顺利地 and 纤维素反应。由于染料的稳定性通过加适当缓冲剂和合理的干燥处理, 有了显著的提高。染料的应用工艺又有了发展, 这为活性染料工业化生产奠定了基础。1956 年, ICI 公司正式生产了商品名为普施安 (Procion) 的具有二氯均三嗪基的活性染料, 分子中具有磺酸基, 可溶于水, 主要用于纤维素纤维的染色。如 Procion Orange MX-G (C. I. Reactive Orange 1), 其结构如下:



Procion Orange MX-G

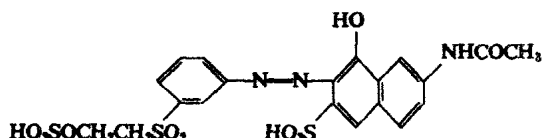
从 1895 年克罗斯和比文制得共价结合的有色纤维素纤维至 1956 年活性染料正式工业化生产, 约经过了六十年的历程。从此之后, 无论是研制新结构的染料, 或是应用工艺, 都有了很大发展。可以说, 1956 年是活性染料发展的转折点, 活性染料进入了飞速

发展的阶段,在整个纺织品染色加工发展史上,具有划时代的意义。

第二节 活性染料的近代发展

自 1956 年二氯均三嗪活性染料正式工业化生产以来,活性染料的研制及应用有了很大发展。约在 1957 年,ICI 公司又生产了一氯均三嗪活性染料。与此同时汽巴公司也生产了这类活性染料。自这以后,各染料厂竞相探索具有新活性基的染料,致使原来的活性染料性质不断得到改善,并能大量应用。

已经指出,赫司脱公司在 1952 年虽然生产了具有乙烯砷基的活性染料用于羊毛染色,但应用工艺和染料性能上仍存在一些问题,所以当时并未引起重视。而在 1957 年,具有此类活性基(β -羟基乙砷硫酸酯类)的染料却成功地用于纤维素纤维的染色,商品名称为雷玛唑(Remazol)。最初生产的这类染料之一的结构如下:



1960 年,山道士公司和嘉基公司分别正式生产了具有三氯代嘧啶活性基的染料,前者商品名称为黛棉丽(Drimaren),后者称为丽阿通(Reacton)。实际上,制造这类染料的专利在 1957 年和 1958 年已经申请。而在此基础上,很快生产了更为重要的二氯一氯嘧啶类活性染料。1969 年,拜耳公司生产了用于羊毛染色的染料(商品名称为 Verofix)。1970 年嘉基公司和山道士公司也分别生产了商品名称为 Reactolan 及 Drimalan F 的毛用活性染料。而制造这类染料的专利则是在 1966 年申请的。到 1971 年这些公司又都有用于纤维素纤维染色的这类染料商品问世。

1961 年,拜耳公司生产的具有二氯嘧啶活性基的染料也是