

上海交通大学出版社

染料化学

钱国坻 编



染料化学

钱国坻 编

上海交通大学出版社

内 容 提 要

本书结合纺织印染实际,引用了近 400 个有代表性的常用染料,对其结构与颜色,染色牢度和染色性能等方面加以对比归纳。着重介绍染料结构和应用性能间的关系,从分子激化理论阐述了染料发色机理,同时对染料合成方法作了扼要介绍。

全书共 12 章,内容主要有:染料的基本概念,染料结构与颜色,染料及其中间体合成,偶氮、蒽醌、三芳甲烷、靛族、杂环和菁系、酞菁、活性等各类染料的结构与性能,并总结了各类染料的特点。

本书可作大专院校中纺织、染整工程、染料及其中间体、精细化工专业的教材;亦可作为从事染料应用与制造的技术人员学习和参考。

染 料 化 学

上海交通大学出版社出版

(淮海中路 1984 弄 19 号)

新华书店上海发行所发行

江苏常熟文化印刷厂印装

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 15.75 字数 385,000

1988 年 8 月第 1 版 1988 年 8 月第 1 次印刷

印数 1—5100

ISBN 7-313-00228-9/06.

科技书目: 177-287

定价: 2.65 元

前 言

随着人们对纺织品日益增长的需要,染料工业正在不断地发展,染料品种和数量日益增多,新理论、新技术不断出现,近几十年来,染料化学的发展极为迅速。为了加速培养纺织专业人才,以适应四化的需要,按教学要求,参照纺织部染整工程专业委员会制订的“染料化学”参考性教学大纲,编写了染料化学一书。本书稿在多年的教学实践基础上作了几次修改,现由上海交通大学出版社正式出版。本书可供纺织类大专院校染整专业学生作教材使用,并可作为从事印染加工,染料制造等方面的科研、生产技术人员参考。

全书共分 12 章,第 1 章为染料的基本概念,第 2 章为染料结构与颜色的近代理论,第 3、4 章为染料合成的基本知识,第 5~12 章为各类染料的结构类别和性能。在编写中根据纺织印染专业特点,采用结构分类为主,着重于染料结构和应用性能之间的关系,对染料合成方法仅作简单介绍。书中列出了近 400 个常用的有代表性的染料结构式,企图通过大量的例子对染料结构与颜色、染色牢度和染色性能等方面加以对比归纳,得出一定的规律,并加以理论解释,便于读者掌握。虽有些规律目前还不够完善,或尚未能提到理论上加以说明,但从中亦能使读者学会归纳分析问题的方法,以便在今后的实践中加以提高和发展。全书力求文字精练,通俗易懂,内容尽量反映近年来发展的新染料和理论,并注重了全书的正确性、系统性、逻辑性和完整性。

本书承王世椿教授(第 2、11 章),张守中副教授(第 1、3~10 和 12 章)审阅。程万里同志对本书提出了许多宝贵的修改意见,陈德芳同志为本书的插图与公式做了大量整理核对工作,编写过程中还得到多方面的帮助,谨此表示衷心的感谢。限于水平,谬误和不妥之处在所难免,恳切希望读者批评指正。

编 者

1987 年 2 月

绪 言

染料是指能在水溶液或在其他介质中,使纤维染成各种坚牢颜色的有色有机化合物。但并非所有的有色有机化合物都能作为染料,还必须具备对纤维具有良好的亲和力和一定的染色牢度。通常染料可溶于水或溶剂,或转变成溶液而染色,亦可以分散状态使用,有时还能通过某些媒介物质而染着在纤维上。而对那些不溶于水,并对纤维没有亲和力的有色物质称颜料,它只是依靠粘着剂的作用,机械地附着在物体上而着色的。

由于使用方法不同,有时在一个场合下可作染料,但在另一场合下却可作颜料,例如,有些可溶性染料与金属盐作用后变成不溶于水的色淀而作为油漆、油墨的着色剂;然而有些不溶性偶氮染料,却可利用中间体直接在纤维上形成从而染着纤维,这是两个明显的例子。

染料主要用于纺织物的染色和印花,也可用于皮革、纸张、感光材料和食品等工业方面。而颜料常用在制造油漆、油墨、橡胶、塑料与文教用品的着色,有时亦可靠粘着剂用于纺织品的涂料印花中。近年来染料还应用于阐述蛋白质结构,酶的活性等生物化学领域;同时还利用染料有较广的光谱范围和能够吸收能量的特点,而用于激光技术、液晶显示以及用作能量转换器(太阳电池)和光谱增减作用等近代科学技术的各工业部门中。

19世纪以前染料大多是从天然的植物和动物体中提取得到的。我国是最早应用天然染料的国家,已有4~5千年历史,从马王堆和楚墓中发掘出大量珍贵的染色物而可得到充分的证实。自从1856年珀金(Perkin)首先从苯胺合成得到苯胺紫(Mauveine)的第一个合成染料以来(它最初用在蚕丝上染色),以后引起了很大的注意。在19世纪中,随着有机化学的发展,合成染料相继出现。但是真正的发展还只有一百多年历史,这是由于在二次大战后,纺织工业中逐渐出现了人造和合成纤维,这就进一步推动了染料化学的发展。首先投入工业生产的染料是碱性染料,以后酸性、媒介、硫化、靛族、不溶性偶氮、直接染料等接踵出现。20世纪初,合成出蒽醌还原染料,待醋酸纤维问世后发展了分散染料,在1956年创造出能与纤维起反应的活性染料,它为合成染料开辟了新的途径。由于这些合成染料具有色谱齐全、颜色鲜艳、牢度优良、价格便宜以及染色简便等优点,逐渐取代了天然染料。至今不同结构的商品染料已达数千种之多,形成了具有各种应用性能不同类型的染料。目前各类染料的新品种不断增加,新的染料类型还继续出现,并向“多能”、“混纺”和“快速”染料方向发展。

我国在建国以来,染料工业经历了一个从无到有,从小到大的发展过程,目前我国经常生产的染料品种已有12大类,几百个品种,优质染料在染料生产中比例有了较大幅度增加,一些品种的重要性能已达到国外的先进水平,并有独创,所生产的染料除了满足国内外,还有出口,出口品种亦逐年增多。但我国的染料工业不能满足国民经济发展的需要,品种不能配套。今后还需发展高档多用途染料,特别要解决合纤混纺织物,以及丝绸、羊毛蛋白质纤维所需染料。

“染料化学”课程是随着染料制造及其在纺织品上应用而发展起来的一门学科,纺织工业是染料应用的主要对象,本课程从应用角度出发,按照染料结构类型着重介绍各应用分类的染料结构以及结构与染料的颜色和染色性能,特别是与各项牢度之间关系,还适当地介绍了有关染料和中间体合成的基本方法,同时对各类染料的发展方向作一概要介绍。

目 录

第 1 章 染料概述	(1)
§ 1-1 染料的分类	(1)
§ 1-2 染料的命名	(3)
§ 1-3 染色牢度	(6)
§ 1-4 染料的商品加工	(9)
§ 1-5 “染料索引”简介	(10)
第 2 章 染料的颜色与结构	(12)
§ 2-1 颜色的物理概念	(12)
§ 2-2 电子吸收光谱的量子概念	(15)
§ 2-3 染料颜色的近代理论	(20)
§ 2-4 染料的结构与颜色	(30)
§ 2-5 外界因素对染料颜色的影响	(37)
第 3 章 染料中间体	(41)
§ 3-1 染料中间体合成的单元过程	(41)
§ 3-2 重要的染料中间体	(52)
第 4 章 偶氮染料的制备原理	(63)
§ 4-1 重氮化反应	(63)
§ 4-2 偶合反应	(67)
§ 4-3 偶氮染料的结构与性质	(71)
第 5 章 偶氮染料	(74)
§ 5-1 单偶氮染料	(74)
§ 5-2 双偶氮和多偶氮染料	(88)
§ 5-3 不溶性偶氮染料	(105)
§ 5-4 金属络合偶氮染料	(113)
第 6 章 蒽醌染料	(126)
§ 6-1 单蒽醌染料	(126)
§ 6-2 稠环酮类染料	(138)
§ 6-3 蒽醌还原染料的牢度与光脆化性	(146)
§ 6-4 蒽醌环上取代基对颜色的影响	(150)
第 7 章 醌族和硫化染料	(153)
§ 7-1 醌族染料	(153)
§ 7-2 暂溶性还原染料	(159)
§ 7-3 硫化染料	(160)
§ 7-4 缩聚染料	(163)

第 8 章 三芳甲烷类染料	(165)
§ 8-1 三芳甲烷染料	(165)
§ 8-2 二芳甲烷及咕啉类染料	(170)
§ 8-3 三芳甲烷染料的结构与颜色	(172)
§ 8-4 三芳甲烷染料的结构与牢度	(175)
第 9 章 杂环和菁系染料	(178)
§ 9-1 杂环类染料	(178)
§ 9-2 菁系染料	(185)
§ 9-3 其他类阳离子染料	(194)
第 10 章 酞菁染料	(196)
§ 10-1 酞菁的合成	(196)
§ 10-2 酞菁染料	(197)
§ 10-3 酞菁颜料	(199)
第 11 章 活性染料	(201)
§ 11-1 活性染料的活性基与分类	(201)
§ 11-2 活性染料的染料母体	(212)
§ 11-3 活性染料的合成	(218)
§ 11-4 活性染料与纤维键的稳定性与牢度	(222)
§ 11-5 蛋白质纤维用活性染料	(226)
§ 11-6 合纤用活性染料	(229)
第 12 章 有机颜料	(231)
§ 12-1 有机颜料的结构	(231)
§ 12-2 有机颜料的结构、形态与性能	(239)
附录一 染料色称中英文对照表	(241)
附录二 国外主要染料制造厂商一览表	(242)
主要参考资料	(242)

第1章 染料的概述

随着染料在各工业部门中的应用不断发展, 染料的类型和品种日益增多。为了合理选择和使用染料, 必须掌握合成染料的分类和命名, 以及各项牢度性能。

§ 1-1 染料的分类

染料按它们的结构和应用性质有两种分类方法。若根据染料的应用性质、使用对象、应用方法来分类称应用分类; 由于每个染料都有一个共轭发色体系, 若按共轭体系的结构特征加以分类称结构分类。

同一种结构类型的染料, 只要某些结构上的改变, 如有否可溶性基团和长链烷基, 以及质子接受基团等, 可以产生不同的染色性质而成为不同应用类别的染料。同样, 同一应用类型的染料, 可以有不同的共轭体系(如偶氮、蒽醌等) 结构特征, 因此应用分类和结构分类常结合使用。为了使用方便, 一般商品染料名称大都根据染料的应用分类。

一、染料的应用分类

不论染料的化学结构如何, 只要其染色性能和染色方法都相同, 均属同一应用类别。这种分类方法便于应用, 适合于染料的染色性能和染色方法的研究。例如, 蒽醌还原染料和靛族还原染料, 虽结构上差别很大, 但它们的染色方法基本相同, 均属还原染料来讨论。

用于纺织品染色的染料按应用分类大致可分为下列几类:

1. 直接染料(direct dyes)

染料分子多数为偶氮结构并含有磺酸基、羧酸基等水溶性基团, 可溶于水, 在水中呈阴离子形式存在, 一般染料对纤维素有亲和力, 染料分子与纤维素分子之间以范德华力和氢键相结合, 从而直接染着于纤维上。这类染料主要用于纤维素纤维染色, 亦可用于蚕丝, 纸张, 皮革的染色。

2. 酸性染料(acid dyes)

这是一类含有磺酸基、羧酸基等极性基团的阴离子染料, 通常以水溶性钠盐存在, 在酸性染浴中, 能与蛋白质纤维分子中氨基以离子键相结合而染着, 故称酸性染料。常用于蚕丝, 羊毛和聚酰胺纤维以及皮革染色, 但对于纤维素纤维上染能力极差。在结构上主要为偶氮和蒽醌染料所组成, 亦有部分为三芳甲烷结构。

在酸性染料中, 有一部分染料分子不能直接染着在羊毛等蛋白质纤维上, 而需要在染色后, 用金属媒染剂处理, 在纤维上形成不溶性金属络合物色淀, 而染着于纤维上又称酸性媒介染料。在结构上, 它们多数含具有能与金属螯合基团的偶氮染料。这部分染料与酸性染料性质近似, 亦需在酸性条件下染色, 故常与酸性染料一并讨论, 但在染料索引中, 将它单独列出一类。

3. 金属络合染料(pre-metallised dyes)

在酸性染料中还有一部分染料分子在染色前已与金属络合剂按 1:1 比例络合的染料,其性能与酸性染料相似,需在强酸性染浴中染毛织物,称 1:1 金属络合染料又称酸性络合染料 (acid complex dyes),在结构上为含有可与金属 (一般为铬) 螯合基团的偶氮和蒽醌染料为主。

若染料与金属按 1:2 比例络合所形成的金属络合染料,可在弱酸性或中性染浴中染羊毛、蚕丝蛋白质纤维以及聚酰胺纤维,称 1:2 金属络合染料又称为中性染料 (neutral dyes)。由于这类染料在应用上与酸性染料有很多相似之处,在染料索引中将它并入酸性染料一类。

4. 不溶性偶氮染料 (azoic dyes)

在染色过程中,由重氮组分和偶合组分直接在纤维上反应形成色淀而染着,这种染料称不溶性偶氮染料。它们主要用于纤维素织物的染色和印花。由于染色时需在冰的冷却条件下 ($0\sim 5^{\circ}\text{C}$) 进行,故又称冰染染料。

5. 还原染料 (vat dyes)

这类染料本身不溶于水,在染色时可用还原剂在碱性溶液中还原成可溶性的隐色体而上染,再经氧化,在纤维上恢复成原来不溶性的染料而染着。它们主要用于纤维素纤维的染色和印花,有时也可用于羊毛、蚕丝、维纶等纤维的染色。

若将还原染料制成硫酸酯钠盐,变为可溶性还原染料,在织物上染色后,再经氧化处理,除去水溶性基团,生成不溶性还原染料而固着在纤维上,这种染料称可溶性还原染料。主要用于棉布的染色、印花,少量用于丝、毛的染色。

6. 硫化染料 (sulphur dyes)

这是一类与还原染料相似的不溶性染料,只是它们借硫或硫化碱的还原作用,在染色时,将染料还原成可溶性隐色体钠盐,而上染纤维,再经氧化恢复成原来的不溶性染料而染着在纤维上。这类染料中黑、蓝、和草绿色较多,主要用于纤维素纤维的染色,有时亦可用于染维纶。

7. 分散染料 (disperse dyes)

在染料分子中不含有水溶性基团,是一类水溶性很小的非离子型染料。在染色时用分散剂将染料分散成极细颗粒,在染浴中呈分散状态对纤维染色,所以称分散染料。最初用于醋酸纤维染色,目前主要用于涤纶、锦纶、醋纤等疏水性纤维的染色。

8. 活性染料 (reactive dyes)

染料分子中具有能与纤维分子的羟基、氨基发生化学结合的反应基团,染色时与纤维发生共价结合而牢固地染着在纤维上,故又称反应性染料。主要用于棉、麻、合纤等纤维的印染,亦可用于羊毛、蚕丝等蛋白质纤维的染色、印花。

9. 阳离子染料 (cationic dyes)

这类染料分子溶于水呈阳离子状态,故称阳离子染料,主要用于腈纶纤维的染色。但早期的染料分子中,具有碱性基团,常以盐形式存在,可溶于水,能与蚕丝等蛋白质分子以盐键形式相结合,故又称碱性染料或盐基染料。这两类染料在染料索引中常合并于碱性染料中一并讨论。

10. 缩聚染料 (polycondensation dyes)

这类染料可溶于水,染色时在纤维上脱去水溶性基团而发生分子间缩聚反应,成为分子

量较大的不溶性染料而固着在纤维上,故称缩聚染料。

此外,用于纺织品的染料尚有氧化染料(如苯胺黑)、溶剂染料、丙纶染料以及用于食品和油漆等其他工业的食品染料、有机颜料等。

二、染料的结构分类

按照染料的共轭体系结构,以及染料相同的合成方法和性质来分类,一般可分为下列几类:

1. 硝基及亚硝基染料,
2. 偶氮染料,
3. 不溶性偶氮染料,
4. 蒽醌染料,
5. 靛族染料,
6. 硫化染料,
7. 芳甲烷染料,
8. 菁类染料,
9. 酞菁染料,
10. 杂环类染料(咕啉、吡啶、吡嗪、噁嗪、噻嗪、噻唑等)。

其中有些较大的类别,还可分为若干小类,例如偶氮染料可分为单偶氮、双偶氮和多偶氮染料;靛族染料又可分为靛蓝、硫靛等。同时,由于染料品种很多,不少染料很难以它的化学结构或合成方法的共同性进行分类,因此化学结构分类只是便于对结构与性能的研究。但因染料结构的出现是随着纺织纤维发展以及染色加工要求而逐渐发展起来的,实际上上述两种分类方法常相互补充,尚需不断完善和发展。在本课程中,为了便于讨论,着重以化学结构分类为主,结合应用分类加以叙述。

§ 1-2 染料的命名

染料常是分子结构较复杂的有机芳香族化合物,若按有机化合物系统命名法来命名较繁复,而且商品染料中还会含有异构体以及其他添加的物质,同时学名不能反映出染料的颜色和应用性能,因此必须给予专用的染料名称。资本主义国家的染料厂商,为了商业上的需要,对每类染料给予一个商业名称,通常称商品名,但非常杂乱,例如分散染料各国就有 20 余种名称,如福隆 (Foron)-瑞士山德士公司;锡太司尔 (Setacyl)-汽巴嘉士公司;沙玛隆 (Samaron)-赫司特公司;塞列通 (Celliton)-西德巴底斯公司;地西潘 (Dispersol)-英国卜内门公司。有时即使同一应用类别的染料,由于某种染色性能不同,往往也用不同的名称加以区别。

我国对染料采用统一命名法,按规定染料名称由三段组成,即第一段为冠称,表示染料的应用类别又称属名,第二段是色称,表示染料色泽的名称,第三段为词尾,以拉丁字母或符号表示染料的色光、形态及特殊性能和用途。这种命名法从应用出发,说明了染料的类别、颜色及其他性质,这对印染工作者带来很多方便。但因我国还有一部分采用资本主义国家染料,而且在一段时期内又沿用了资本主义国家商品名称,因此在染料名称上较紊乱。这

里着重介绍我国的命名法,对资本主义国家各厂商的命名适当作些说明。

一、冠称

冠称是根据染料的应用对象,染色方法以及性能来确定的,我国的冠称有 31 种,如直接、直接耐晒、直接铜盐、直接重氮、酸性、弱酸性、酸性络合、酸性媒介、中性、阳离子、活性、毛用活性、还原、可溶性还原、分散、硫化、可溶性硫化、色基、色酚、色盐、快色素、氧化、缩聚、混纺等。

国外的染料冠称基本上相同,但常根据各国厂商而异。

二、色称

表示染料的基本颜色。我国采用了 30 个色泽名称:嫩黄、黄、金黄、深黄、橙、大红、红、桃红、玫红、品红、红紫、枣红、紫、翠蓝、湖蓝、艳蓝、深蓝、绿、艳绿、深绿、黄棕、红棕、棕、深棕、橄榄绿、草绿、灰、黑等。颜色的名称一般可加适当的形容词如“嫩”、“艳”、“深”三个字,而取消了过去习惯使用的淡、亮、暗、老、浅等形容词,但由于习惯而至今仍沿用。同时有时还以天然物的颜色来形容染料的颜色,如“天蓝”、“果绿”、“玫瑰红”等。

三、字尾(尾注)

有不少染料,它们的属名与色品虽都相同,但应用性能上尚有差异,故常用字尾来表示染料色光、牢度、性能上的差异。而写在色称的后面。资本主义国家厂商,对字尾是任意附加的,不一定有确切的意义。我国根据大多数国家的习惯,并结合我国使用情况而定的。用符号代表染料的色光、强度、力份、牢度、形态、染色条件、用途以及其他性能,其中有不少符号用一个或几个大写的拉丁字母来表示,常用的尾注符号所代表的意义概述如下:

1. 表示色光和色的品质

常用下列三个字母来表示色光:

B(Blue)——带蓝光或青光,

G(德文中 Grün 为绿, Gelb 为黄)——带黄光或绿光,

R(Red)——带红光。

另外用下列三符号表示色的品质,例

F(Fine)表示色光纯,

D(Dark)表示深色或色光稍暗,

T(Tallish)表示深。

有些国家还用下列字母表示:

V(Violet)——带紫光, J(Janue 法文)——带黄光,

Y(Yellow)——带黄光, O(Orange)——带橙光。

2. 表示性质和用途

采用下列符号来表示:

O(Chlorine, Cotton)——耐氯,棉用,

I(Indanthren)——相当于士林还原染料坚牢度,

K(Kalt 德文)——冷染(国产活性染料中 K 代表热染型),

L(Light)——耐光牢度,或匀染性好(Leveling),
M(Mixture)——混合物(国产活性染料中M代表含双活性基),
N(New, Normal)——新型或标准,
P(Printing)——适用于印花,
X(Extra)——高浓度(国产活性染料中X代表冷染型)。

有些国家还采用:

E(Even)——表示匀染性好,
F(Fast)——表示染色坚牢,
S(Soluble)——表示易溶解,或适用于染丝(Silk),或升华牢度好(Sublimation),
W(Wool)——表示适用于羊毛或温液染色(Warm),
H(High)——表示热染或耐热性好。
U(Union)——表示适染交织物。

有时可用两个或多个字母来表明色光的强弱或性能差异的程度,如BB, BBB, (分别可写成2B或3B), 其中2B较B色光稍蓝, 3B较2B更稍蓝, 依次类推。同样, LL比L有更高的耐光性能。但需注意, 各国染料厂由于标准不同, 故各厂商之间所用的符号难以比较, 例如, 有时一个厂的2F不一定比另一厂的F更耐洗。

3. 表明染料形态、强度和力份。

有些国家还用下列符号表示染料形态及强度, 而我国一般较少采用。各符号的意义为:

Pdr——粉状(Powder),
F——细粉(Fine),
Micro Pdr——细粉状(Micro Powder),
Gr——粒状(Grains),
P.f.f.D——染色用细粉(Powder fine for dyeing),
Liq——液状(Liquid),
P. f. f. P——印花用细粉(Powder fine for printign),
Pst——浆状(Paste),
Conc——浓(Concentrated),
M. d——分散细粉(Micro dispersol),
Ex. Conc——特浓(Extra Concentrated),
S. f——超细粉(Supra fine),
D.Pst——双倍浓染料浆(Double Paste)。

染料强度是按一定浓度的染料作标准, 以它为100%。若染料的强度比标准染料浓一倍则其强度为200%, 依次类推, 所以染料的强度通常是一个相对数字。

有时对不同类型的同一类染料, 常在字尾前用字母来区别, 并用短划“-”分开, 如活性艳红X-3B, 活性艳红K-3B等。

目前我国的染料命名法, 还存在着不少问题, 许多词尾符号尚未有统一的意义, 有时还借用外国商品牌号, 没有统一的型号, 因此还不能满足国内染料工业发展的需要, 尚需进一步简化统一, 现正在拟订修改之中。

§ 1-3 染色牢度

染色牢度表示染色后织物在服用或在后加工处理过程中,染料所能经受外界各种因素作用,保持其原来色泽的能力。根据外界因素作用性质不同,就有相应的各种牢度,如日晒、气候、皂洗、汗渍、水洗、摩擦、熨烫、刷洗以及耐缩减、耐酸碱、耐升华、耐烟气、耐氯漂等牢度。影响染色牢度的因素是多方面的,除染料结构性质本身以及纤维性质外,还与周围环境和介质,以及染料在纤维上的物理状态和结合方式有关。所以,实质上染料的染色牢度是衡量周围环境或介质在一定条件下,对纤维上染料颜色改变情况的一种评价,亦是染料质量的一个重要指标。

染色牢度通常是模拟服用和加工过程的实际情况,在规定条件下进行试验,并与标准样品进行比较而得到的,因此它是一个相对值,常用等级来表示(除日晒牢度用八级制外,其余各项牢度均用五级制评定),一般容易褪色的,染色牢度较低,而不容易褪色的,染色牢度较高。迄今为止,尚未找到一类具有各项牢度均较优良的染料,事实上,在日常生活中,并不需采用坚牢度均较高的染料,而在于如何选择符合所需要的染料;以及在染色加工过程中如何选择合理的工艺条件,达到所需的染色牢度。

染色牢度根据服用和加工处理时外界因素不同可分为两大类。

一、使用过程中染色牢度(fastness of conditions in use)

印染纺织品在使用过程中,常遇到阳光、汗渍、皂洗、摩擦等各种环境的侵蚀,要求各种染色牢度。

1. 耐洗牢度(washing fastness)

耐洗牢度又称皂洗牢度,它表示染色织物的色泽经皂液或洗涤剂液洗涤后的变色程度。通常在测定时,将试样与规定的贴衬物缝合在一起,放在专用试验设备的容器中,浸于含 5 g/l 的中性皂片或 4 g/l 的合成洗涤剂液中,于规定温度下(对蚕丝、人丝为 40°C;合成纤维、羊毛为 60°C,全棉为 95°C)保温 30 分钟,经机械搅拌取出沥干,然后与贴衬织物分开,用蒸馏水清洗两次,挤去水分,悬挂在低于 60°C 的空气中干燥后,与标准褪色分级样卡和沾色分级样卡,通常称这些标准样卡为标准灰色卡(standard grey scale),相比较评定原样褪色和沾色等级。耐洗牢度共分 5 级,以 5 级为最高,1 级最低。

染色织物的耐洗牢度取决于染料本身的亲水性、染料与纤维之间的结合型式和稳定性,以及皂洗的介质与条件,一般还原、冰染、硫化等非水溶性染料较耐洗的;而酸性、直接染料为水溶性染料,其皂洗牢度较低;活性染料虽本身亦是水溶性的,但因与纤维共价结合故皂洗牢度较好。有时同一染料在不同纤维上的耐洗牢度亦不同,例如:同一分散染料在涤纶上比锦纶上的耐洗牢度要高;又如酸性染料在锦纶上的耐洗牢度比蚕丝上好。此外,在染色过程中,如果纤维未染透,浮色没有除净就会使皂洗牢度降低。

2. 汗渍牢度(perspiration fastness)

它表示织物上染料经汗渍作用后,颜色改变的程度。汗渍牢度的测试方法为:将试样与规定的贴衬织物缝合在一起,按 1:50 的浴比,分别浸在含有 0.5 g/l 组氨酸的酸性(pH = 5.5),碱性(pH = 8)溶液中,然后在室温下放置 30 分钟,保证试样良好而均匀地渗透。取

出试样,用两根玻璃棒或放在玻璃板上后,用另一玻璃板刮去组合试样上过多的试液,然后放在试验装置内两块具有规定压力(0.125 kg/cm²)的平板玻璃之间,于 37℃ 恒温烘燥器中放置 4 小时后,将试样与贴衬织物分开,并悬挂在低于 60℃ 空气中干燥评级。

5. 摩擦牢度(rubbing fastness)

摩擦牢度表示染色物经受摩擦而引起的褪色或沾色的程度。试验可在湿和干的条件下在摩擦牢度仪上进行,将试样伸展在平板上,白布以干或湿的状态紧包于仪器的摩擦圆柱头上。试样与白布的经纬向互成 45℃,来回摩擦 10 次。并对原样褪色和沾色评定等级。

摩擦牢度与染料分子结构和染色工艺有关。分子结构较大的染料当染色速度较快时会积聚在纤维的表面,造成浮色。因此染料与纤维的结合情况和浮色多少将影响摩擦牢度,许多不溶性染料与活性染料常在染色后皂洗除去表面浮色来提高摩擦牢度。

4. 耐光牢度(light fastness)

耐光牢度表示染色物在规定条件下经日光曝晒后,颜色改变的程度,又称日晒牢度。测试时将试样与 8 个蓝色羊毛标准染样,同时放在日晒牢度仪中,一端用黑卡纸遮盖,另一端用光谱能量接近于太阳光的人造光源(如氙灯、碳弧灯)下,进行连续曝晒,对照 8 只标准样卡进行评级,所采用的蓝色羊毛标准试样是按规定深度的 8 种染料染在羊毛哔叽织物上而制成,由于染料采用蓝色染料,同时又分 8 个等级故常称蓝色标样。

表 1-1 评定耐光牢度用 8 种标准羊毛染料一览表

耐光牢度等级	染料名称	染料索引号	化学类别
1	酸性艳蓝 FFR	GI 酸性蓝 104(CI 42735)	三芳甲烷
2	酸性艳蓝 FFB	CI 酸性蓝 109(CI 42740)	三芳甲烷
3	酸性艳蓝 R	CI 酸性蓝 83(CI 42660)	三芳甲烷
4	酸性蓝 EG	CI 酸性蓝 121(CI 50310)	吡 嗪
5	酸性蓝 RN	CI 酸性蓝 47(CI 62085)	蒽 醌
6	酸性耐光蓝 4GL	CI 酸性蓝 23(CI 61125)	蒽 醌
7	溶靛素蓝 4BC	暂溶性还原蓝 5(CI 73066)	靛 蓝
8	溶靛素蓝 AGG	暂溶性还原蓝 3(CI 73801)	靛 蓝

对耐光牢度较低的试样测试时,当试样的褪色程度相当于褪色分级标准卡上 2 级,而 7 级蓝色标准未有变化时,停止曝晒,然后取出试样及蓝色标样置于暗处进行评级。对耐光牢度较好的试样,则待 7 级蓝色标样变色程度相当于褪色分级标准样卡 3 级时停止曝晒,然后评级。日晒牢度分为 8 级,以 8 级为最高,1 级为最低。1 级相当于曝晒 3 小时后即开始褪色,2 级为 6 小时后褪色,8 级相当于曝晒 384 小时后褪色,每提高 1 级,耐光牢度增加 1 倍,每组所需曝晒时间大致逐级成倍增加。

影响耐光牢度因素很多,除了染料分子本身结构中发色基团对光的稳定性的影响以及纤维性质外,还与外界曝晒条件及周围环境有很大关系。例如光源中各波长组成,特别是紫外光波长强度,以及大气湿度和温度的高低,都会影响染料的褪色程度。因此在染料牢度性质中常将染料在周围气候条件(日晒、雨淋)浸蚀下,颜色改变的程度称气候牢度单独来评定,由于气候条件不同,染料的耐光及气候牢度有一定的差异。此外,同一染料在同一纤维上的耐光牢度还随着染料浓度而变化,染料浓度低的耐光牢度较浓度高时要低,对任何一种染料来说,耐光牢度还决定于染料吸附在纤维上的物理状态,一般来说,聚集状态分子比单

分子分散状态耐光牢度高。

染料在不同织物上的褪色过程是一个很复杂的过程,不同染料在不同纤维上的耐光牢度亦不一样,如阳离子染料在腈纶上的耐光牢度较在其他纤维上要高得多。它们的褪色机理亦不完全相同,一般认为染料在纤维上的褪色过程是一个光化学过程,如三芳甲烷染料由于光氧化作用,使染料分子结构遭受破坏而褪色;稠环蒽醌还原染料因结构对光氧化稳定,故有较好的耐光牢度;而偶氮染料因偶氮基在日光介质下容易氧化或还原而遭破坏,使其褪色,但若某些偶氮染料分子中引入一些金属离子,构成对光稳定的螯合结构,则能起到保护偶氮基提高耐光牢度的作用。总之染料的光褪色过程可以认为在光照下染料分子吸收了光子后成不稳定的激化状态,激化分子所获得的能量可转化为热能而消失,亦可使染料发生光化学分解反应而褪色;同时,分子激化后还可通过光敏反应对纤维起脆损作用,使纤维氧化破坏。

5. 烟褪色牢度(burnt gas fumes fading fastness)

当染色织物经受煤气、油、燃烧后的气体及其他烟气中所含有的氧化氮,二氧化硫等酸性气体的侵蚀而发生的褪色变化程度称烟褪色牢度。这种牢度对分散染料用于聚酰胺、涤纶、醋酸纤维等疏水性纤维,尤其对醋酸纤维特别重要。

染色物在日常使用过程中,遇到一些特殊用途,而需其他各种染色牢度,如耐氯浸、耐熨烫、耐刷洗、耐干洗、耐海水等牢度。在所有的使用过程牢度中耐洗和耐光牢度较重要。

二、加工处理过程中的染色牢度(fastness of processing conditions)

在染整工艺过程中,染色后的织物常常需要再经化学试剂或进一步加工处理来改善和提高染色织物的物理性能、穿着性能或赋予其他性能。如织物碱性退浆、碱性皂洗、色织物的氯漂或氧漂、毛织物的缩绒、涤纶织物的热定型以及棉织物的树脂整理等。在这些加工过程中,遇到各种介质和试剂,对染料牢度有一定的要求。

1. 耐酸、耐碱牢度(acid or alkaline fastness)

染色织物遇到酸、碱作用后,使颜色变化的程度称耐酸或耐碱牢度。

2. 耐缩绒牢度(milling fastness)

厚毛织物常在染色后,用碱或酸性的肥皂溶液进行缩绒处理时,使染料的色泽发生变化程度称耐缩绒牢度。根据介质不同它又分为耐酸缩绒牢度和耐碱缩绒牢度。在试验时,将染色过的羊毛试样与未染色试样以及两个瓷球一起放入小袋,然后在盛有稀硫酸或碱的肥皂溶液中旋转洗涤,取出干燥后,评定其颜色变化程度。

3. 耐氯漂牢度(bleaching with hypochlorite)

耐氯漂牢度表示染色织物经受次氯酸的氯漂或过氧化氢的氧漂处理后,染料颜色变化的程度。试验时,将试样用次氯酸盐或过氧化氢处理、洗涤、干燥后,用标准灰色卡评级,它主要用于天然和再生纤维素纤维。

4. 耐升华牢度(sublimation fastness)

耐升华牢度表示染色织物上的染料,在高温下部分染料发生升华,而引起颜色变化的程度,又称耐热牢度。试验时,常在专用的升华牢度仪上进行,将染色过和未染色过的织物叠在一起,并放在加热板上,加热一定时间,冷却后予以评级。它主要用于染聚酰胺、涤纶、腈纶等疏水性纤维的分散染料。

染料染色牢度的测试和评级,由于各国所用测试条件和参比标准不相同,而难以统一比较。国际标准组织 (ISO) 参照了美国纺织化学家和染色家协会 (AATOC), 英国染色家协会 (SDC) 以及欧洲大陆牢度协会 (ECF) 制订了一套统一的国际标准。除了耐光牢度以外,一律采用五级制,并对每级的色差加以标准化。我国按国际标准制订了一整套纺织品的评级标准,染色牢度的评定是按染色物原样的褪色或与试样接触的白布上沾色程度作比较而进行的。5级表示褪色牢度最好或无沾色,1级表示褪色最严重,色泽变化显著,甚至完全褪去,4级到1级表示褪色和沾色逐渐增加的程度,若样品评级中高于3级不到4级,可评3~4级或称3.5级。这种5级评定法,由于级间距太宽,因此难以评定,国际上在1978年以来,对染色牢度采用5级9档制,亦即在5级基础上,对半级的色差作了规定,并加以标准化。(见表1-2),我国于1983年正式通过采用这一评级法,现正在实施中。

表1-2 褪色和沾色样卡色差技术规定

级 别	褪 色 样 卡			沾 色 样 卡		
	色 差 *** CIELab	允 许 误 差	原样褪色程度	色 差 *** CIELab	允许误差	原样沾色程度
5	0	±0.2	色泽未改变	0	±0.2	相邻白布未沾色
4~5	0.8	±0.2	——	2.3	±0.3	——
4	0.7	±0.3	色泽很少变化或色泽深 浅减弱	4.5	±0.3	白布很少沾色
3~4	2.5	±0.35	——	6.8	±0.4	——
3	3.4	±0.4	色泽能觉察出变化	9.0	±0.5	白布有觉察得出的沾色
2~3	4.8	±0.5	——	12.8	±0.7	——
2	6.8	±0.6	色泽明显的变化	18.1	±1.0	白布有极大的沾色
1~2	9.6	±0.7	——	25.6	±1.5	——
1	13.6	±1.0	色泽很大变化或色泽深 浅很大减弱	35.2	±2.0	白布染成深色

注: [1] 色差——表示各颜色之间在色调、纯度和亮度等参数的总差别。

[2] CIEL*** 表示计算物体色差所采用的颜色系统对微小颜色间的差别,用 NBS 单位表示(NBS 单位色差相当于人眼刚好能觉察到的色差的5倍)。

§ 1-4 染料的商品加工

原染料经混和、研磨、并加以一定数量的填充剂和助剂处理加工成商品染料,使染料成品达到标准化的过程称染料商品化。这为稳定染料成品的质量、提高印染效果、降低消耗起着积极作用。

不同类别,不同品种的染料商品加工过程是不同的。在实际生产中,针对不同要求,选择适当的方法进行加工,以达到外观、细度、水份、pH、强度、色光、坚牢度、溶解度、扩散性能

等规定指标要求。

染料的颗粒大小和均匀程度,对非水溶性的分散、还原染料的染色性能有一定影响。一般这些染料要求80~90%颗粒达到 $2\mu\text{m}$ 以下,使在染液中有良好的分散状态或稳定的悬浮状态,染料不发生沉淀,保证印染质量。为此对这些染料必须进行砂磨,并在研磨过程中加入分散剂和润湿剂,使其达到所要求的分散度。

染料的色光是染料的重要品质,在应用时保证每批之间得到相同的色泽和明亮程度。为此在商品加工时,采用拼混法,将各批原料在色光上的差异加以消除而达到稳定的色泽。

染料的强度是染料浓度的相对标量,亦即染料在纤维上的染色力俗称“力份”。它是商品染料的又一个重要指标。染料强度高,染色力高,得色浓;相反,染色力低,得色浅。因此在染色时要得到同一色泽,强度高的染料,用量就可少。染料的强度常以某一批样品为标准,以它在某类织物上染得某一深度时,将此样品的强度定为100%;然后与它作比较,以同一织物上染得相同深度时所需染料用量来确定染料的强度。例如,强度为100%染料用量为1克时,被试染料却只用0.8克,则表示该染料的强度为125%,其余类推。在商品染料中,染料强度是靠加入稀释剂或扩散剂等助剂来调节的,所加助剂是根据各类染料的用途和性质而异。

在商品加工过程中,为了达到一定的效果,常在染料中加入一定的助剂,如稀释剂、润湿剂、扩散剂、稳定剂、助溶剂、软水剂等。其用量视染料而异,一般为染料的20~200%不等。例如在直接染料中常加入元明粉,若染料溶解性较低,还可加入纯碱,若很低时,则再增加磷酸氢二钠。对酸性与一般还原染料常用元明粉作填充稀释剂,对溶解性低的染料,同样亦可加入纯碱或磷酸氢二钠。对印花用还原染料还需加入溶解盐B等助溶剂以及胶体保护剂。对难还原的还原染料可加少量助还原剂加2,6或2,7二羟基蒽醌。在活性染料中,为了防止储存过程中活性基团的水解,常加入尿素和磷酸氢二钠作稳定剂,以及加元明粉作填充剂。对分散、还原染料为了达到一定的分散度常加入扩散剂NNO,其用量可高达染料量的2/3。阳离子染料一般用白糊精作填充剂,用元明粉作缓染剂。此外在染料中,防止使用时水质的影响,可加入磷酸氢二钠作为软水剂。有时为了提高染料的润湿性能,还可加入拉开粉等润湿剂,在冰染染料中常加入上述两种软水剂和润湿剂,而很少加入稀释剂。

§ 1-5 “染料索引”(Colour Index)简介

染料索引(Colour Index 简称为OI)是一部由英国染色家协会(SDC)和美国纺织化学家和染色家协会(AATCC)合编出版的国际性染料、颜料品种汇编。它收集了世界各国各染料厂生产的商品,分别按应用类别和化学结构类别,对每一染料给予两个编号,逐一说明它们的应用特性,列出它们的结构式(有些产品因结构式未公布尚未列出),注明它们的合成方法,并附有同一结构染料的各种商品名称对照表。

从1921年出版第一版后,直到1971年出了第三版,并于1975年又出版了增订本,将1971年以来各厂商生产的品种补充列入,以及将这几年中所淘汰的产品除名。

第三版染料索引共分五卷,增订本两卷,共收集到的染料品种将近8000种,对每一种染料详细地列出了它的应用分类类属、色调、应用性能、各项牢度等级、在纺织及其他方面的用途、化学结构式、制备途径、发明、有关资料来源以及不同商品名称等。现着重对第三版加以