

DYEING

活性染料 染色

HUOXINGRANLIAO
RANSE

宋心远 沈煜如◎著

 中国纺织出版社

内 容 提 要

本书系统地介绍了活性染料的发展、结构和性能,并重点介绍了染料结构和性能的关系,特别是活性基的结构和固色反应性的关系;深入浅出地介绍了活性染料的染色理论,包括染色热力学、动力学、反应机理和固色动力学等;同时,全面系统地介绍了各类纺织品的染色方法和工艺,重点介绍了清洁染色工艺,并对各工艺进行了对比和分析。本书内容丰富,是活性染料染色的一本专著。

本书适合从事染料、纺织品染整加工及相关化工的科研和工程技术人员学习参考,也可以作为高等院校染整、染料等相关专业的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

活性染料染色/宋心远,沈煜如著. —北京:中国纺织出版社, 2009. 10

ISBN 978-7-5064-5771-2

I. 活… II. ①宋…②沈… III. 活性染料—染色(纺织品)

IV. TS193.63

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 110235 号

策划编辑:冯 静 李东宁 责任编辑:阮慧宁
责任校对:楼旭红 责任设计:李 歆 责任印制:何 艳

中国纺织出版社出版发行

地址:北京东直门南大街 6 号 邮政编码:100027

邮购电话:010—64168110 传真:010—64168231

<http://www.c-textilep.com>

E-mail:faxing@c-textilep.com

三河市华丰印刷厂印刷 三河市永成装订厂装订

各地新华书店经销

2009 年 10 月第 1 版第 1 次印刷

开本:787×1092 1/16 印张:38.25

字数:758 千字 定价:79.00 元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社图书营销中心调换

前言

活性染料自 1956 年工业生产至今已有五十多年的历史了。在这期间它得到了快速发展,特别是近年来随着一些传统染料,例如直接染料、还原染料、酸性染料和媒染染料等由于生态环境等问题应用逐渐减少,甚至被禁用后,它更加受到重视,已成为纤维素纤维染色最重要的染料,还不断扩大用于蛋白质纤维、合成纤维以及许多新型纤维的染色。

之前编著的《活性染料染色的理论和实践》一书自 1991 年出版以来也有十多年之久,虽然此书较全面地介绍了活性染料染色的理论和工艺,而且一直受到广大读者的好评,但由于活性染料染色技术发展非常迅速,此书已不能满足现代活性染料染色的需要。为此,我们在原书的基础上,收集了近年来活性染料染色技术的研究成果,包括自己在此领域的一些研究成果,重新写了此书,并命名为《活性染料染色》。

此书保持了原书的结构,首先简要介绍了活性染料的发展历史、类别、结构特征和品种。除了系统介绍活性染料的结构类别外,重点补充了我国当前生产的各类活性染料品种,特别是双活性基染料。

为了便于读者了解活性染料染色工艺,本书简明扼要地介绍了活性染料的结构和反应性。活性染料在发展初期主要是开发新的活性基,被开发的活性基不下百余种,但被商业接受的只有十余种,它决定了活性染料的反应性。活性染料在以后的发展过程中,主要是改善染料的应用性能,特别是近年来,从分子设计出发,合成了许多新的染料分子,包括新的发色体、活性基和连接基,并合理地将它们组装,得到了许多性能优良的新染料。与此同时,还加强了活性染料商品化技术研究,通过拼混、添加助剂和膜处理等后加工,大大改善了活性染料的性能,开发了一大批高直接性、固色性、显色性、匀染性、洗涤性和色牢度的商品,满足了不同类别纺织品种染色的需要。

活性染料的染色理论研究不多,本书结合作者在该领域的一些研究,介绍了活性染料染色的一些基本理论问题,包括染色热力学及动力学、反应动力学及一些主要染色特征值,以利于读者分析染色过程和设计、控制染色工艺。

活性染料染色工艺是本书介绍的重点,除了系统地介绍传统的浸染、卷染、轧染和冷轧堆染色工艺外,还重点介绍了近年来出现的一些新的染色技术,包括受控染色、“一次准确”染色、低温染色、低盐或无盐染色、低碱或中性染色、小浴比染色、湿短蒸染色、一浴法或短流程染色,以及非水介质染色等。许多地方也引用了作者自己的研究成果,例如中性、pH 滑动、交联和一浴法染色等。

多组分纤维纺织品是近年来开发的重要品种,活性染料是这种纺织品染色的重要染料。活性染料不仅可以同时染几种纤维组分,还可以和分散染料、酸性染料等一浴染色,本书对此另立一章介绍。

纤维改性是当前一种重要的改善纺织品服用性能的途径,包括改善纤维的染色性能,也是进

行生态或绿色染色的重要途径之一。

活性染料交联和聚合染色,不仅可以提高活性染料的固色率,还可以改善色牢度。水解染料和交联剂反应可使染料交联固着在纤维上;一些活性染料不仅可和纤维形成共价键固着,本身还可以像硫化染料一样发生缩合或聚合,形成较大的分子固着在纤维中。交联和聚合染色都可以显著提高活性染料的固色率,减少污染,是近年来研究的重点之一。

活性染料染色的洗涤和后处理与产品染色质量关系密切,本书对洗涤的基本理论、各种洗涤工艺及后处理工艺都做了系统介绍。

活性染料染色的各项色牢度也是一项重要的染色质量指标。色牢度的种类和影响因素很多,特别是一些深色品种的湿摩擦牢度普遍受到人们的关注。

对于以上内容,本书都做了系统的分析和介绍。

本书引用的许多资料来自作者的研究,一些研究作者指导的许多学生都有参加。另外,在编写过程中,也得到了一些专家的帮助,在此一并致谢,由于作者水平有限,书中缺点和错误在所难免,希望专家和读者批评指正。

辛心远

2009年2月

目 录

第一章 绪论	(1)
第一节 活性染料工业化生产前的发展	(1)
第二节 活性染料工业化生产发展过程	(5)
第三节 我国活性染料发展概况	(12)
第四节 近代活性染料染色技术发展概况	(15)
参考文献	(17)
第二章 活性染料的结构、类别和商品化技术	(18)
第一节 活性染料的分子结构特征和应具备的性能	(18)
第二节 活性染料的发色体	(20)
一、活性染料常见的发色体	(20)
二、活性染料发色体的近年发展	(24)
第三节 活性染料的活性基和连接基	(27)
一、脂肪链载体类活性基	(28)
二、杂环载体类活性基	(31)
三、其他类活性基	(39)
四、多活性基染料的结构和类别	(44)
五、活性染料连接基	(46)
第四节 活性染料活性基和多活性基染料的近年发展	(48)
一、常见活性基的改进	(48)
二、多活性基染料的发展	(54)
三、多活性基染料活性基的配伍性	(57)
第五节 活性染料商品化技术	(59)
一、活性染料的复配增效	(60)
二、活性染料的其他商品化技术	(66)
三、活性染料商品化和染色加工	(69)
参考文献	(70)
第三章 活性染料染色的基本理论	(72)
第一节 活性染料染色的上染过程	(72)
第二节 染色热力学基础	(76)

一、化学位、亲和力和直接性	(76)
二、吸附等温线	(84)
三、活性染料与纤维间的分子作用力	(85)
四、染色热	(88)
五、染色熵和水的结构变化	(89)
第三节 染色动力学基础	(92)
一、染料在纤维中的扩散	(92)
二、染料在扩散边界层中的扩散	(95)
三、染料在纤维中的扩散模型	(96)
四、匀染和移染	(99)
参考文献	(101)
第四章 活性染料的反应历程和反应性	(102)
第一节 亲核加成—消除取代反应	(104)
一、反应历程	(104)
二、活性染料的结构和反应性	(106)
第二节 亲核加成反应	(122)
一、反应历程	(122)
二、活性染料的结构和反应性	(125)
第三节 其他反应历程	(126)
一、脂肪链载体活性基的亲核取代反应	(126)
二、多次亲核加成和消除反应	(127)
三、酸衍生物活性基的反应	(128)
四、甲醛衍生物活性基的反应	(130)
第四节 溶剂及反应介质对反应的影响	(131)
参考文献	(134)
第五章 活性染料的反应动力学和染色基本性能	(135)
第一节 活性染料的水解、醇解和氨解反应动力学	(135)
一、活性染料的水解反应动力学	(135)
二、活性染料的醇解反应动力学	(144)
三、活性染料的氨解反应动力学	(150)
四、活性染料的其他反应对水解、醇解和氨解反应动力学的影响	(152)
第二节 活性染料与纤维素纤维的反应动力学	(153)
一、纤维素纤维的化学结构和反应性	(153)
二、活性染料和纤维素纤维的反应动力学	(156)

三、影响固色反应速率及固色效率的因素	(159)
第三节 活性染料染色基本性能和染色特征值	(172)
一、活性染料的上染、固色曲线和 <i>SERF</i> 值	(173)
二、活性染料的直接性和 <i>S</i> 、 <i>E</i> 值	(175)
三、活性染料的固色速率、固色率和 <i>R</i> (或 T_{50})、 <i>F</i> 值	(180)
四、活性染料的移染性、匀染性和 <i>MI</i> 、 <i>LDF</i> 值	(180)
五、活性染料的溶解性和洗涤性	(184)
参考文献	(185)
 第六章 纤维素纤维纺织品的浸染和卷染	(186)
第一节 浸染工艺概述	(186)
第二节 常用各类活性染料的品种和染色性能	(193)
一、卤代均三嗪类染料	(193)
二、卤代嘧啶及卤代喹啉类染料	(198)
三、乙烯砷类染料	(199)
四、双活性基类染料	(200)
第三节 活性染料浸染工艺流程和影响因素	(203)
一、活性染料的浸染工艺流程	(203)
二、影响活性染料浸染的主要因素	(207)
第四节 棉纺织品的浸染和卷染工艺	(215)
一、棉纱线染色	(215)
二、棉织物绳状溢流和喷射染色	(221)
三、棉织物的卷染	(222)
第五节 其他纤维素纤维纺织品的浸染和卷染工艺	(224)
一、粘胶纤维纺织品染色	(224)
二、Lyocell 纤维纺织品染色	(226)
三、麻纤维纺织品染色	(230)
四、竹原纤维和竹浆纤维纺织品染色	(230)
参考文献	(231)
 第七章 纤维素纤维纺织品的近代浸染技术	(233)
第一节 活性染料受控染色	(233)
一、受控染色工艺参数	(233)
二、受控染色工艺	(234)
第二节 活性染料催化染色	(240)
第三节 活性染料中性或低碱染色	(246)

一、应用具有季铵离去基的高反应性染料染色	(248)
二、应用中性固色剂染色	(251)
三、化学改性纤维素纤维中性染色	(253)
第四节 活性染料低盐和无盐染色	(254)
一、应用新型活性染料低盐或无盐染色	(255)
二、化学改性纤维素纤维活性染料低盐或无盐染色	(256)
三、应用“代用盐”活性染料低盐染色	(257)
四、合理控制染色工艺进行低盐染色	(258)
第五节 活性染料小浴比染色	(259)
一、浴比对染料上染直接性、固色率、染料浓度和盐用量的影响	(259)
二、降低浴比的途径和小浴比染色工艺	(262)
第六节 活性染料非水介质染色	(263)
一、有机溶剂反相胶束溶液介质染色	(263)
二、超临界二氧化碳流体和离子液体介质染色	(265)
参考文献	(268)

第八章 纤维素纤维纺织品的轧染	(269)
第一节 轧染工艺概述	(269)
一、轧染工艺流程	(269)
二、浸轧染液	(270)
三、预烘	(273)
四、汽蒸和焙烘固色	(275)
第二节 常压饱和蒸汽汽蒸固色工艺	(279)
一、一相法染色工艺	(279)
二、两相法染色工艺	(283)
第三节 焙蒸固色工艺	(285)
一、碱性固色工艺	(285)
二、碱性常压高温蒸汽汽蒸固色工艺	(288)
三、低碱、弱酸性和中性焙蒸固色工艺	(290)
四、其他焙蒸固色工艺	(297)
第四节 湿短蒸固色工艺	(299)
一、湿短蒸固色工艺特点和设备类型	(299)
二、湿短蒸固色工艺	(300)
第五节 冷轧堆染色工艺	(305)
一、冷轧堆染色工艺概述	(305)
二、普通法冷轧堆染色工艺	(308)

三、快速和受控冷轧堆染色工艺	(315)
四、两浴法冷轧堆工艺	(317)
五、浸轧热卷堆工艺	(317)
参考文献	(318)
第九章 蛋白质纤维和合成纤维纺织品染色	(319)
第一节 羊毛纺织品染色	(320)
一、羊毛的组成、结构和染色性能	(320)
二、毛用活性染料类别及其性质	(327)
三、染色助剂	(336)
四、染色工艺	(343)
第二节 蚕丝纺织品染色	(347)
一、蚕丝的组成、结构和染色性能	(347)
二、蚕丝用活性染料的类别及其性质	(352)
三、固色碱剂和助剂	(359)
四、染色工艺	(361)
第三节 合成纤维纺织品染色	(365)
一、锦纶纺织品染色	(365)
二、其他合成纤维纺织品染色	(371)
三、活性分散染料和活性阳离子染料染色	(372)
参考文献	(375)
第十章 多组分纤维纺织品染色	(376)
第一节 多组分再生蛋白质纤维纺织品活性染料染色	(376)
一、蚕蛹蛋白纤维纺织品活性染料染色	(377)
二、大豆蛋白纤维纺织品活性染料染色	(386)
第二节 聚酯纤维与纤维素纤维混纺织物活性染料浸染	(392)
一、工艺概述	(393)
二、两浴法染色工艺	(395)
三、一浴两步法染色工艺	(400)
四、一浴一步法染色工艺	(404)
五、聚酯纤维与纤维素纤维混纺织物染色后洗涤工艺比较	(423)
六、活性/分散染料不同浸染工艺的浴数和时间比较	(425)
第三节 聚酯纤维与纤维素纤维混纺织物活性染料轧染	(425)
一、工艺概述	(425)
二、活性/分散染料热焙固色两浴工艺	(425)

三、活性/分散染料热焙固色一浴两步工艺	(426)
四、活性/分散染料热焙固色一浴一步工艺	(428)
第四节 其他混纺织物活性染料染色	(432)
一、锦纶与纤维素纤维混纺织物染色	(432)
二、氨纶与纤维素纤维混纺织物染色	(435)
三、腈纶与纤维素纤维混纺织物染色	(435)
四、维纶与纤维素纤维混纺织物染色	(436)
五、羊毛与纤维素纤维混纺织物染色	(437)
第五节 多组分纤维纺织品活性分散染料和活性阳离子染料一浴法染色	(438)
一、多组分纤维纺织品活性分散染料一浴法染色	(438)
二、多组分纤维纺织品活性阳离子染料一浴法染色	(442)
参考文献	(444)
 第十一章 纤维素纤维化学改性和活性染料染色	(445)
第一节 纤维素纤维的胺化改性	(445)
一、纤维素纤维低分子胺改性	(445)
二、纤维素纤维氨基聚合物改性	(455)
第二节 纤维素纤维的其他化学改性染色	(457)
一、纤维素纤维“活化”改性和活性染料改性染色	(458)
二、增加活性染料活性基的改性染色	(459)
三、新型纺丝共混改性纤维染色	(461)
第三节 纤维素纤维改性工艺、改性纤维的染色性能和活性染料染色工艺	(462)
一、纤维素纤维的改性工艺	(462)
二、改性纤维的染色性能和活性染料染色工艺	(463)
参考文献	(473)
 第十二章 活性染料交联和聚合染色	(474)
第一节 交联剂的种类和结构	(475)
第二节 非反应性染料交联染色	(478)
一、Basazol 染料交联染色	(479)
二、Indosol 染料交联染色	(479)
三、氨烷基染料交联染色	(480)
四、羟烷基染料交联染色	(483)
第三节 纤维素纤维活性染料交联染色	(486)
一、交联剂/水解染料交联染色	(487)
二、交联剂/活性染料交联染色	(491)

第四节	Lyocell 纤维抗原纤化/活性染料交联染色	(494)
一、	Lyocell 纤维抗原纤化	(495)
二、	Lyocell 纤维活性染料交联染色	(497)
第五节	纤维素纤维织物抗皱整理/活性染料交联染色	(499)
一、	N-羟甲基化合物/活性染料抗皱整理和交联染色	(499)
二、	三乙醇胺三硫酸酯/活性染料抗皱整理和交联染色	(502)
第六节	蚕蛹蛋白纤维增强处理/活性染料交联染色	(505)
一、	活性染料交联染色对蚕蛹蛋白纤维性能的影响	(505)
二、	蚕蛹蛋白纤维活性染料交联染色工艺	(508)
第七节	活性染料聚合染色	(509)
	参考文献	(514)
第十三章	活性染料染色的洗涤和后处理	(516)
第一节	活性染料染色的洗涤标准和原理	(516)
一、	洗涤标准	(517)
二、	洗涤作用过程和基本原理	(517)
第二节	洗涤方式和条件	(521)
一、	间歇式排/进液洗涤	(523)
二、	连续式排/进液洗涤	(526)
三、	在卷轴染色机上洗涤	(527)
四、	在连续绳状水洗机上洗涤	(529)
五、	在平幅水洗机上洗涤	(529)
六、	热水冲洗洗涤	(531)
七、	受控洗涤	(531)
八、	水循环再利用洗涤	(534)
第三节	活性染料染色后固色处理	(535)
一、	阳离子固色剂的类别和作用	(536)
二、	其他类固色剂的类别和作用	(540)
三、	固色处理工艺	(541)
	参考文献	(542)
第十四章	活性染料的色牢度	(543)
第一节	活性染料的耐晒和耐汗—光色牢度	(544)
一、	活性染料光褪色机理	(544)
二、	影响光褪色的因素	(550)
三、	提高耐晒色牢度的主要措施	(560)

第二节	活性染料的耐氯和耐过氧化物色牢度	(562)
一、耐氯色牢度		(562)
二、耐过氧化物色牢度		(569)
第三节	活性染料的耐水解断键色牢度	(579)
第四节	活性染料的耐摩擦和皂洗色牢度	(586)
一、耐摩擦色牢度		(587)
二、耐皂洗色牢度		(592)
第五节	活性染料的其他稳定性和色牢度	(593)
一、耐甲醛变色牢度		(593)
二、耐氧化性气体变色牢度		(594)
三、染料—纤维键的热稳定性		(594)
四、金属络合活性染料染色物的变褪色和脆损		(594)
五、活性染料对纤维光降解的影响		(595)
参考文献		(598)

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染色牢度。从染色加工发展历史看,染色牢度的提高,特别是染色物湿处理牢度的改善与所用染料和纺织品的结合状态有着密切的关系。

一百多年前,染色都是用天然染料。当时染色湿处理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,合成染料得到了迅速的发展。可是这些染色产品的染色湿处理牢度都很差。为了改善产品染色的湿处理牢度,人们在染料上染纤维后,一般通过铜盐、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相对分子质量较大的染料等方法来提高或改善染色品的湿处理牢度。

后来染色工作者们应用还原染料、硫化染料以及不溶性偶氮染料染色,虽然也有较好的染色湿处理牢度,但这些染料的染色工艺一般较为繁杂,一些染料分子和纤维的结合力不强,染色的湿摩擦牢度也不理想。目前这些染料由于加工工艺复杂,环境污染和生态环保等问题,已不用或较少应用。

酸性、阳离子染料主要用于染蛋白质及聚酰胺纤维和腈纶,它们分子间可发生库仑引力结合,有较高的亲和力和上染速率,但湿处理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。

分散染料主要用于染合成纤维和醋酯纤维,虽然分散染料在水中的溶解度很小,但染料分子和纤维分子之间作用力较弱,特别是在一些亲水性相对较高的如聚酰胺纤维、维纶和醋酯纤维上的湿处理牢度也不高。

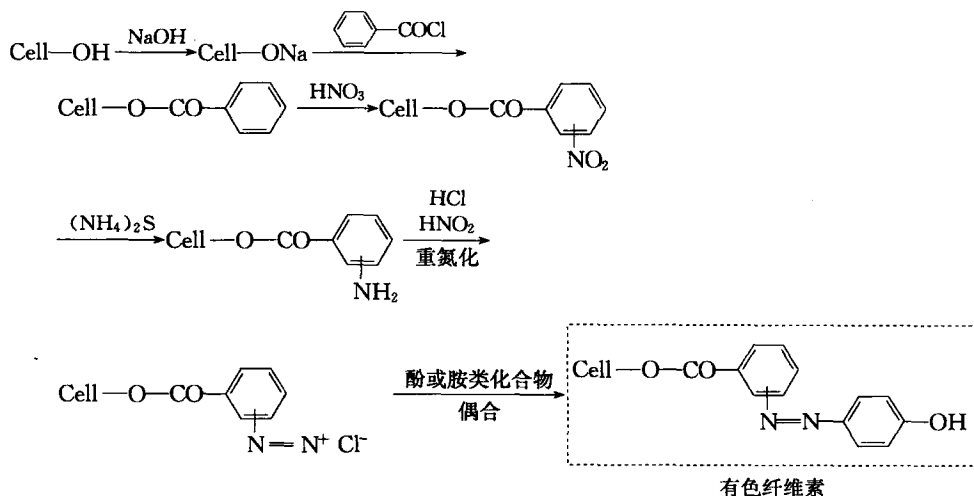
所有上述染料和纤维分子之间的结合主要是物理或物理化学结合,其结合能一般较低,在几 kJ/mol 以下。虽然库仑引力结合也可看成化学结合,但在水中容易离解。因此,人们希望染料分子和纤维分子之间有更强的结合,这样不仅可以提高染料对纤维的结合量,还可获得坚牢的颜色,特别是良好的湿处理牢度。典型的化学键能约为 125.6 kJ/mol,若使纤维和染料能发生共价键结合,在水中不会发生离解,可以提高染色的湿处理牢度。这是染料生产者、染色和印花技术人员长期以来共同追求的目标。

第一节 活性染料工业化生产前的发展

所谓活性染料,是指可与纤维形成共价键结合的一类染料。称“活性”染料并不恰当,按染料

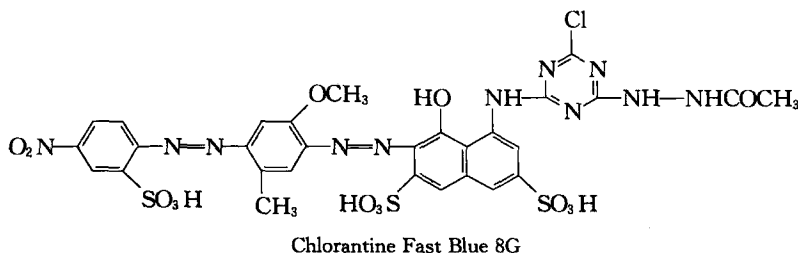
的结构特征或染色特性理应称为反应染料。由于活性染料名称已在我国广为采用,故本书仍称这类染料为活性染料^[1]。

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键结合(反应过程如下)。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,有色体多半为黄色或红色简单的单偶氮结构,所以没有实际应用价值。

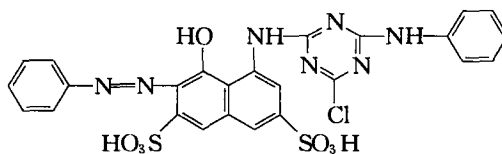


与此类似,施罗特(Schroeter)于 1906 年用对苯磺酰氨基苯磺酰氯在煮沸的氯仿和吡啶溶液中处理棉纤维,得到含硫量为 2.77% 的纤维素材料,将此纤维素材料和对硝基苯的重氮化合物在醋酸钠溶液中缓慢地偶合,得到一黄色的纤维,而用 1-苯磺酰氨基萘-4-磺酰氯处理,则得到橙棕色的纤维。

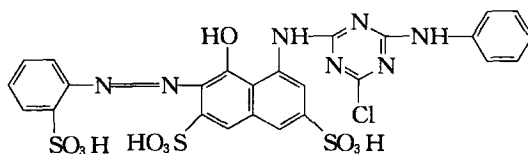
1920 年,有人用三聚氯氰与一分子蓝色染料和一分子黄色染料缩合,获得具有高直接性的绿色染料,三聚氯氰环上的第三个氯原子往往再用氨基或芳氨基来取代。但一些产品,例如下示结构染料的氯原子是未被取代的:



这种染料均三嗪环上具有一个未被取代的氯原子,在一定条件下,虽然可与纤维素反应形成共价键结合,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 年申请专利中的如下结构染料:



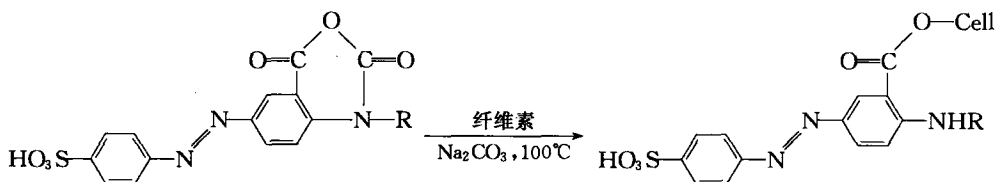
它几乎和 C. I. 活性红 3(C. I. 18159)的结构完全一样。当时,它仅作为酸性染料用于羊毛染色。实际上它就是现今的一氯均三嗪活性染料,在有碱剂存在时可与纤维素发生共价键结合,只是当时还未认识到它的价值。



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进行重氮化及偶合,得到了多种有色纤维素纤维。

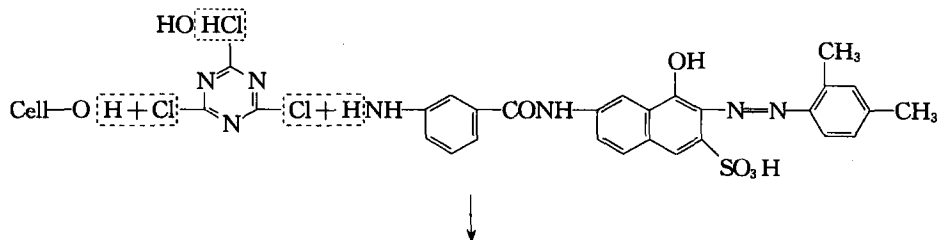
1924 年,甘特(Günther)制得 *N*-羧氨基苯甲酸酐的有色偶氮衍生物,发现它可以在水溶液中和未经烧碱处理的纤维素纤维反应(需加纯碱)形成共价键结合,得到浓黄色的纤维。其反应如下:

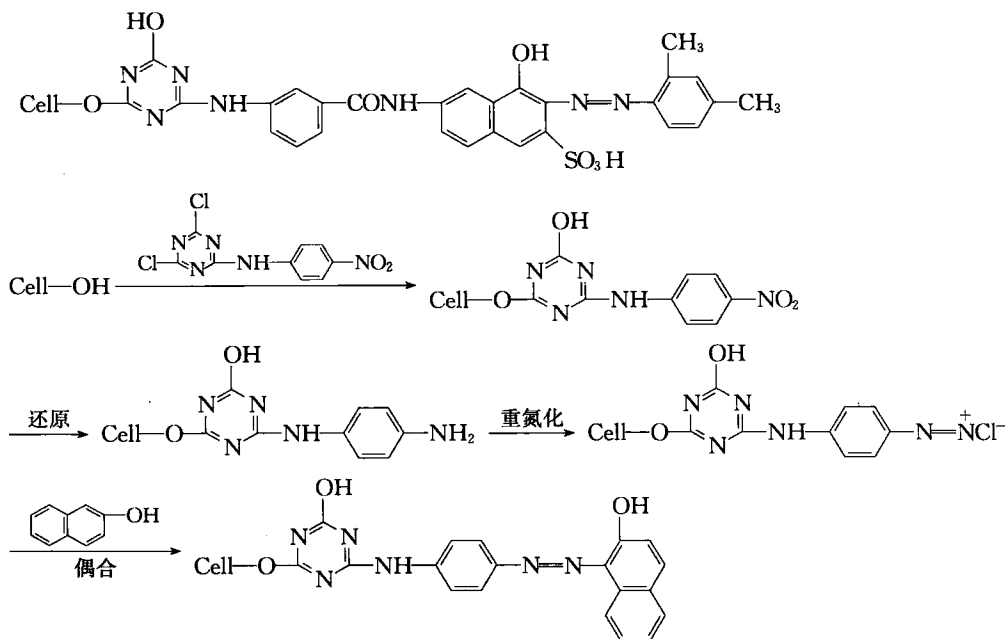


由于反应条件不易控制,存在的氨基对 pH 很敏感,未能得到进一步的研究和应用。但这是人们直接将有色物质和纤维素反应进行染色的开始,所以是有重要历史意义的。

2 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,再将这种纤维素酯产物还原、重氮化和偶合,也得到了坚牢的有色产品。利用季铵化合物和纤维素反应只是在 1940 年生产耐洗的拒水剂时才被重视。现代生产的活性染料,利用具有季铵基的杂环活性基,可以在近中性条件下和纤维素反应,形成共价键结合。

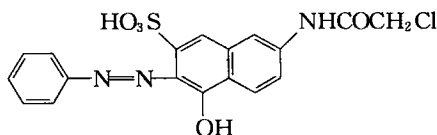
1929 年,哈莱(Haller)和黑肯道恩(Heckendorn)用三聚氯氰在有机芳烃溶剂中与纤维素反应,变性的纤维素和含氨基的染料反应,使染料和纤维素分子间发生共价键结合。也可将具有二氯均三嗪的硝基芳胺衍生物和纤维素反应,然后经还原、重氮化以及偶合反应,形成有色的纤维素纤维。其反应过程如下:





由这种方法获得与纤维素共价键结合的染料,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处理牢度。

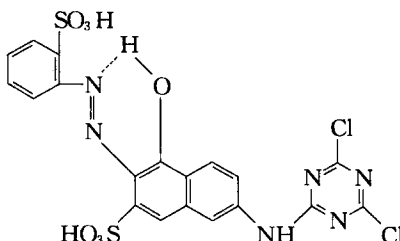


这是由于氯乙酰基和羊毛的氨基反应,离去氯离子,建立了共价键结合的原因。现在知道,这种反应在中性和 pH 值为 1 的条件下均可发生。现在应用的某些活性染料就具有氯乙酰活性基,如用于羊毛染色的 Drimalan 活性染料,其结构为 D—NHCOCH₂Cl。

与此类似,具有 β -氯代乙氨基磺的染料(D—SO₂—NH—CH₂CH₂—Cl)也可获得非常好的湿处理牢度。具有这种结构的染料也是一类重要的活性染料。

1944 年,汽巴公司获得从 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,只能用于酯纤维和聚酰胺纤维染色。在 1948 年赫司脱公司所研究的具有乙烯磺和 β -羟基乙磺硫酸酯基的染料,也就是 1952 年出现的雷玛兰(Remalan)染料,主要用于羊毛染色。具有这种活性基的染料目前也是纤维素纤维染色的一类主要染料。而在 1954 年,汽巴公司制成的 Cibalan Brilliant 染料也具有一氯均三嗪活性基,用于羊毛染色,这两类染料在当时并不成功。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:

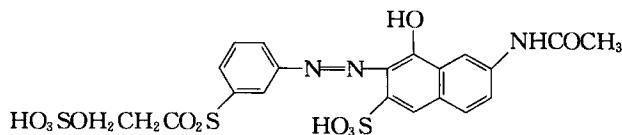


从1895年克罗斯和比文制得共价键结合的有色纤维素纤维至1956年活性染料正式工业化生产,约经过了60年的历程。从此之后,无论是研制新结构的染料,或是应用工艺,都有了很大发展。可以说,1956年是活性染料发展的转折点,活性染料进入了飞速发展的阶段,在整个纺织品染色加工发展史上,具有划时代的意义。

第二节 活性染料工业化生产发展过程

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。大约在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。此后,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砒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 -羟基乙砒硫酸酯类)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)。最初生产的一只这类染料的结构如下:



1960年,山德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,很快又生产了更为重要的二氟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年嘉基公司和山德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喹啉活性基的染料也是一类较重要的活性染料。商品名称为丽华实(Levafix)E,下示结构为其一例: