

# 染色物理化学

(上册)

(英)T. 維克斯太夫 著  
董享荣 水佑人 译



紡織工业出版社

THE PHYSICAL CHEMISTRY  
OF DYEING

BY  
THOMAS VICKERSTAFF

• 1954 •

染色物理化学  
(上册)

T·維克斯太夫 著  
董 亨 榮 譯  
水 佑 人  
王 世 椿 校

\*

紡織工业出版社出版

(北京東長安街紡織工業部內)

北京市書刊出版業營業許可証出字第16號

五三六工厂印刷·新華書店發行

\*

850×1168 1/32开本·64/32印張·160千字

1959年12月初版

1959年12月北京第1次印刷·印数1~2500

定价(10)1.05元

# 染色物理化学

(上册)

(英) T. 维克斯太夫 著  
董 亨 荣 译  
水 佑 人  
王 世 椿 校

紡織工业出版社

## 譯 序

具有悠久历史和傳統的染色工艺，近年来随着科学技术的飞跃发展，已有了較完整的工艺理論概念，特别是通过对染色过程大量的定量研究，以及对染色过程的热力学和动力学处理的結果，使染色理論达到較高的科学水平。在这一方面已有数量众多的資料散見于各种著述中。然而，对染色理論作全面概括的专著，还不多見，其中維克斯太夫 (T. Vickerstaff) 著：“染色物理化学”一书对研究和了解染色理論來說，是一冊較好的参考书籍。因之，早在1956年在苏联就由П. Б. 馬来庚諾夫教授等譯成俄文出版，可見其参考价值之一般。为此，我們特将本书譯出，以供我国印染专业人員参考。

在本书翻譯过程中，为了力求譯文的正确，曾以原书（英文本）为依据，参考俄文譯本进行校对，同时对原书个别叙述不够完整之处，分別根据俄文譯本进行补充。所有俄文譯注均标以“俄注”于注脚处，以供参照核对。

书中有关專門名詞和術語，一般均根据中国科学院編譯局制訂的“化学化工術語”、“高分子化学化工術語”及“俄中英有机染料名詞”等規定譯出，部分術語系按一般慣用語譯出，为了免于誤解，注有原文，不妥之处还望指正。

最后，本书譯文承华东紡織工学院王世椿教授抽暇审校，并提供很多宝貴意見，謹致衷心謝意。

# 目 录

<b>第一章 染色过程概述</b> .....	( 5 )
一、纖維素纖維.....	( 16 )
二、醋酸纖維.....	( 20 )
三、蛋白質纖維.....	( 21 )
四、合成聚合纖維.....	( 22 )
<b>第二章 染料的純化及測定</b> .....	( 24 )
一、染料中的杂质.....	( 24 )
二、不含电解质染料的制备.....	( 25 )
三、有机杂质去除.....	( 30 )
四、染料純度及均一性試驗.....	( 31 )
五、染料濃度測定.....	( 36 )
六、光吸收定律.....	( 38 )
七、光波长引起的光吸收差异.....	( 42 )
八、皮尔定律的适应性.....	( 44 )
九、染浴中染料測定的实际方法.....	( 48 )
十、染料混合物在溶液內的分析.....	( 55 )
十一、溶液內染料的相互作用.....	( 58 )
十二、纖維上料的实际測定法.....	( 58 )
<b>第三章 染料溶液的胶体性質</b> .....	( 73 )
一、聚集作用的扩散法測量.....	( 74 )
二、扩散系数的測定方法.....	( 78 )
三、扩散測定的結果.....	( 83 )
四、应用电导及有关方法測定聚集.....	( 91 )
五、应用其他方法測定聚集.....	( 96 )
六、結語.....	( 102 )
<b>第四章 染色平衡</b> .....	( 107 )

一、导言	( 107 )
二、实验部分	( 107 )
三、平衡测量的结果(吸附等温线)	( 119 )
四、平衡的理论处理	( 121 )
五、吸附等温线的热力学推导	( 132 )
六、染色平衡中的电效应	( 136 )
七、染色热	( 142 )
八、染色焓	( 144 )
九、标准亲和力及染色热的意义	( 145 )
<b>第五章 染色动力学</b>	( 149 )
一、染料在纤维中的扩散	( 151 )
二、吸附染物中的扩散	( 169 )
三、染色速率	( 171 )
四、染色速率、扩散和亲和力	( 179 )
五、相同亲和力条件下的染色速率	( 181 )
六、染色速率和扩散速率在实际中的意义	( 183 )
七、染色匀染性	( 184 )
八、温度的影响	( 188 )
九、染料在单纤维和紧密纤维束内的渗透和染料的湿处理牢度	( 193 )

## 第一章 染色过程概述

在本书开端，为了使后述的理論处理有正确的基础，对染色过程作较为广泛的叙述是有必要的。本此目的，本章将对染色过程概略介绍，然而对于染色工艺有深切了解的讀者来说，则是可以省略的。

染色，早在数千年前已被經驗地应用，染色品曾在法拉翁<sup>①</sup> (Pharaohs)墓中发现〔赫勃奈尔Huebner〕。然而染色工艺获得正确的发展則还是近50年的事。染色过程的特点，在于将紡織品置于能为織品所优先吸收的有色物质的水溶液中。假使，有色物质溶液仅被織品象海綿般地吸收，溶液的濃度并不改变，且織品的色澤可用水洗去，則这种过程不能算作真正染色，而仅为沾附而已。在真正的染色过程中，当有色物质被吸收时，染浴内染料濃度随之降低，且最后的染色品对水洗落色具有一定的阻力。本书即将討論有关固体自溶液中优先吸收染料的原因以及各項參变因数如溫度、濃度及其他物质存在下对染料—纖維体系的性能影响的定量探討方法。

在对染色过程稍作詳細考查时，首先可以看到，在正常染色織品内，各单纖維的全部厚度均完全、均匀染色，而并不仅染着其表面。关于这一点，可見各类染色纖維截面图，如图3。

但在实际上，这种理想状态并不能經常获得，染色操作常在染料还未在纖維内分散达到均匀前就被停止。在这样情况下，就可找到有“环染”纖維，这时染料仅在纖維表面，中心部分尚未染着，这种情况发生在所有纖維的开始染色阶段，尤其在低溫时尤甚，这是因为低溫使染料向纖維中間移动的速率降低。图4为羊毛及粘胶入纖維截面，例示环染纖維的情况。其中羊毛及粘胶纖維均分別在60°C染色10分钟及2分钟。

① Ring dyed——譯注。

图5为耐纶纤维截面，系特制以例示染料进入纤维内部之情况，图中所示纤维乃为外科用之粗耐纶缝线，由于纤维本身粗厚，故虽经延长染色时间，其中心部分染料仍未能渗入。在这种情况下，染料沿纤维直径的分布情况，可以用显微照相法定量地测出。如图1所示，在纤维表面染料浓度最高，而向中心递减。关于染料在纤维内部的扩散情况的研究，在以后（第五章）将再详述。

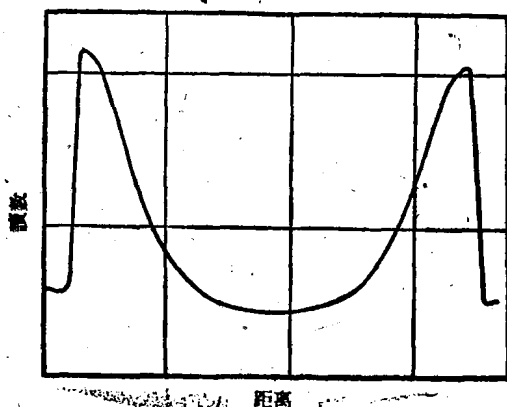


图 1

这样，假使认为真正的染色并不仅为表面着色，而染料又如何进入纤维中心？为了说明这一问题，有必要对纤维结构作进一步描述。所有纺织纤维都有一共同特点，即均由很长的线状分子组成而为线状聚合物。例示羊毛和丝为多缩氨酸，棉及粘胶纤维都是纤维素双糖聚合物。而耐纶为聚酰胺等等，这些长链分子的平均分子量，一般在10000~20000之间<sup>①</sup>。虽然在纤维内长链分子其定向随纤维不同而变异很大，并且即使在适宜的条件下，也远不是完整的，然而通常长链分子均沿着纤维长度方向（纵向）排列，爰根射线研

① 所述分子量数值系对人造纤维和合成纤维而言，天然纤维其数值还将更大——俄注。



究表明，紡織纖維的衍射圖與旋轉晶体所得的規則衍射圖相同〔埃斯勃萊 (Astbury)；克拉斯 (Kratky) 和麥克 (Mark)〕，特別當纖維拉伸時，由於分子定向的增加，而使圖象增強。

這些圖象的形成證明，在纖維的某些部分內分子排列是有秩序和規則的，這些定向部分常稱為微晶体或微胞<sup>①</sup>，但這些部分並不能占有整個纖維，因纖維的物理性能與晶体所具有的性能相差甚遠。因而必須假設，微胞系置于不同特征的物質內，同時也有假設為晶体系分立地，似磚一般分別埋在不同物質中〔法爾 (Farr)；曼耶 (Meyer) 和麥克 (Mark)〕。但現在一般採取的觀念，則晶体並不是分立的，而是逐漸地消沉在纖維的，在化學性質上與晶体相同的不規則或無定形部分〔漢門斯 (Hermans)，克拉斯 (Kratky)〕。並進一步認為，一個單鏈分子可以通過、甚至可能是二個或更多的晶体的組成部分。纖維結構如圖 2 所示。

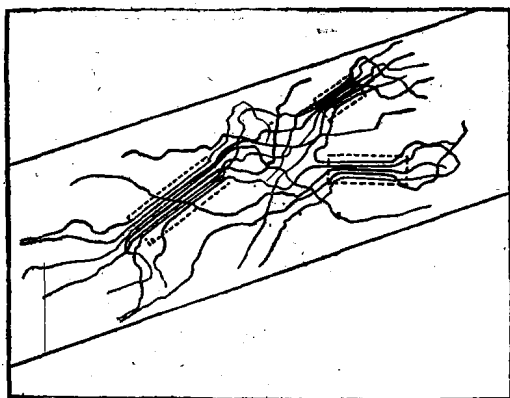
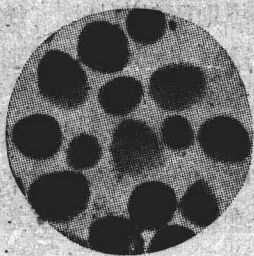


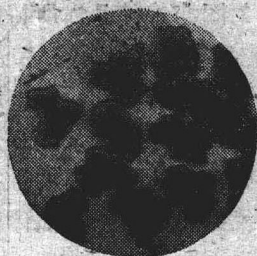
圖 2

因之，纖維系稠密地緊束着的且有定向的部分和較稀松的無定形部分組成，無定形部分可認為，貫穿整個纖維的網狀體系。關於

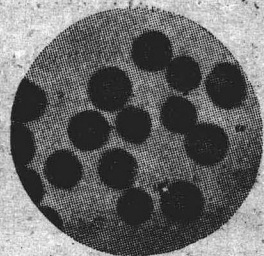
① мицелл——譯注。



(a)

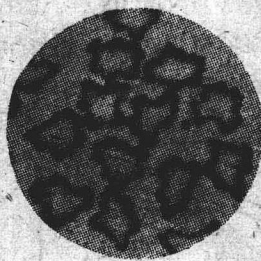


(b)

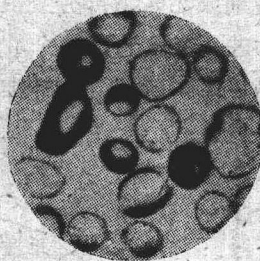


(c)

图 3



(a)



(b)

图 4

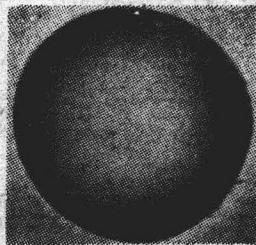


图 5

微晶体和无定形部分的相对量，曾被大量研究，但均尚未有十分确切的結論。

染料分子一般均較大，因之染料很少可能自纖維內規則地、紧密排列着的分子間透過。关于这一点，變根射綫研究証明，在很多场合是可信的。如埃斯勃萊和达偉遜 (Astbury and Dawson) 从羊毛在紧伸和汽蒸下的變根射綫图象的变化証实，纖維的微晶体部分可能发现进入的酸性試剂，虽然試剂本身并不显出變根射綫衍射特性。但是当羊毛用一系列分子大小不同的染料染色后，在纖維晶体部分却不发现有任何染料分子进入。这一情况，即使在更严的条件染色，也是相同的。另一方面、較小的分子如鉻酸、苯甲酸、萘甲酸和1-羧基-4 磺酸萘，則可以发现进入晶体部分是十分容易的，因之，分子极限大小是有决定性意义，其不能小于简单的单偶氮染料<sup>①</sup>。

从上述可見，染料分子透入纖維中部必須通过結構中无定形部分，所以必須适当地进行比較这些空隙的物理大小，及染料分子的大小。大部分染色过程均在水溶液中进行，当紡織纖維浸入水中后，常因有亲水性基团的存在，而有一定程度的膨大 (Swell)，从对干燥的和湿的纖維變根射綫的研究，有可能測出在晶体內分子鏈的空間，并証明这一空間不为水所显著影响 [埃斯勃萊 (Astbury) 1930]。因之，纖維在水中的所有膨大，必定在无定形部分。如此，纖維的空隙在水膨大状态要較干燥状态大得多。当然，纖維的膨化性質，从染色观点來說是很重要的。另外，纖維空隙經膨大后的变化，也可从粘胶纖維的染色來說明，粘胶纖維若以干燥状态浸入直接染料的酒精溶液，因未膨大而可保持不着染，但若先經水膨大，則立即着染 [摩頓 (Morton)]。这說明染料完全不能在未膨大的干燥状态透入粘胶纖維。可是，当在同样条件下，当干燥棉花

① 即染料分子有可能透入的分子不能大于單偶氮染料分子——俄注。

② 当原著中引証同一作者几篇文章时，这些数字表示章末参考文献的排列次序——俄注。

式銅氨纖維試之，則可上染，這說明這些纖維的空隙比粘膠纖維大<sup>①</sup>。

纖維空隙大小的測量，是相當困難的問題，迄今為止，僅有比較近似的測量方法。例如，在粘膠纖維中，一般均假設纖維的性質與它在制成薄膜時相同，摩頓 (Morton) 從可透性的測定指出，干粘膠薄膜不能為乙醇、苯或苦味酸等所透過。但當薄膜經水膨化以後，則就很易透過，因之，干薄膜上的空隙必定小於  $5 \text{ \AA}$  左右。經水膨大後透過薄膜的空隙平均直徑，可以從水擴散速度測定算得在  $20 \sim 30 \text{ \AA}$  左右。以上數字僅為平均值，在以其他方法如法萊依-維斯林 (Frey-Wyssling) 以金屬沉積在纖維內的方法推測，可有很大的空隙存在，直徑可達  $100 \text{ \AA}$  等。

在大多數蛋白纖維中，關於纖維空隙大小的了解是很少的，斯貝克門 (Speakman) 曾間接地從羊毛在不同的液體中的拉伸的研究，獲得有關羊毛空隙大小的情況。因為，假使液體能透入纖維，其有潤滑劑之作用，則纖維拉伸所需之功，將較在空氣內為減少。如此斯貝克門發現，在醇中分子量大於丙醇者，皆不能透入纖維，但是基恩 (G. King) 認為，此為一速率效應 (Rate effect)。這樣，在乾燥狀態其空隙之大小，必不超過  $6 \text{ \AA}$  左右。為了計算在水中膨大的纖維空隙，斯貝克門 (Speakman) 首先測定膠粒的大小，因膠粒在膨大時並不改變其大小。為此目的，他測定了在甲醇和癸醇混合液中拉伸纖維到 30% 所需之功。癸醇是不能透入纖維，但當加入 15% 甲醇後，拉伸所需之功劇烈降低，因為甲醇的進入，使空隙擴大，而使癸醇分子能同時進入。這種情況下空隙所增加的大小等於脂肪族碳鏈中 5 個碳原子的長度。在這一臨界點時纖維截面積膨大的測量，可算得膠粒本身的直徑約為  $200 \text{ \AA}$ ，最後從羊毛在水中的膨化程度及已知膠粒大小數值，便可算得在水膨大纖維上空隙大小約為  $40 \text{ \AA}$ 。

① 顯然，在粘膠纖維中有“整列的外層”存在——俄注。

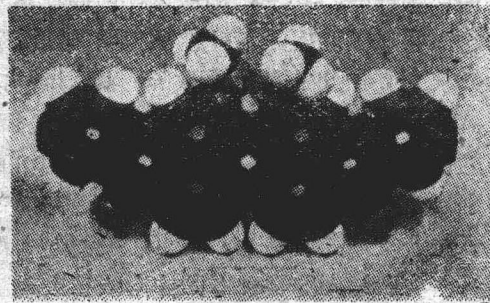
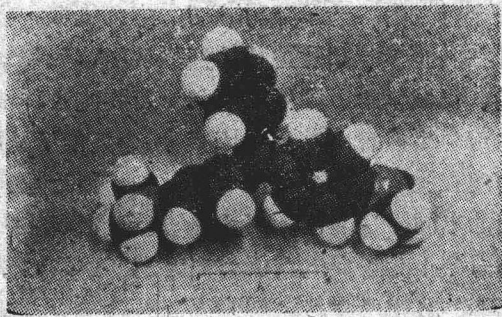
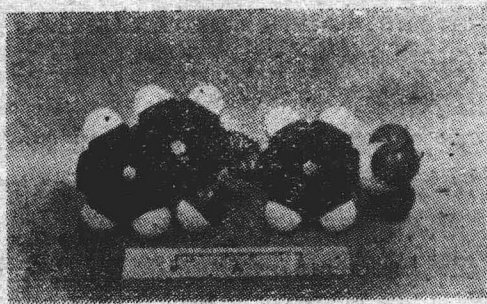


图 6

与上述数值对照，在图 6 内例示三只典型染料分子比例模型。从这些数值可以清楚看到，染料可以透过空隙而进入纤维，但当染料成多于二或三分子缔合时（这种情况在染料溶液中是常存在的），则就很少可能透入纤维。

当染料分子进入纤维后，由于纤维与染料间相互作用力的结果，使染料自接近纤维表面的水相进入纤维，如此染料原来的位置，即被外面液体中的新染料所占据，从而引起染浴的逐渐吸耗，和染料逐渐聚积（accumulation）在纤维表面。这一阶段中，各类纺织纤维的化学性质就显得重要，因为纤维吸收染料的确切机理，乃基于纤维和染料二者间的独特的反应基团。

在以往一个时期内，为了探讨确切的染色机理，曾经过很长一段时间，并且在各派学说间曾进行热烈的争辩，如化学结合学说、物理吸附学说、机械学说、固体溶液学说及其他各种学说等等。关于这些学说的历史发展曾由基恩（P. E. King）作了总述，这些学说的争论，在现在来看，很多是没有意义的，因为这些不同学说常常是同一现象的不同看法而已。当考虑纤维时，若先指出所考虑的纤维结构的不同是十分正确的。例如在区别纤维的固体溶液学说及纤维——水界面的吸附学说时，假使分别认为在前者纤维是均匀物质，而在后者则纤维是不透性的晶体的集合体，且在其壁上有一定大小的孔隙，而使染料吸附其上，那末这样，固体溶液学说与吸附学说间的差别就很明显了。但是若纤维微胞间的空隙界限没有一定的界面，仅为纤维聚合物分子间稀松网状到紧密排列的逐渐过渡而已，如此则固溶学说与吸附学说差别就消失了。在这二种学说中，纤维与染料间的吸引力均须假设，但并不重要，因可称之为溶解力或吸收力。而溶液的其他特征如完全均一性和各向同性（isotropy）等也因溶剂（纤维）是一非均匀的，且定向的固体而消失。因此，可以预料，染料在纺织纤维内将参有固体溶液和吸附二种性能，事实上，这些性能也是同时发生的。同样，化学结合学说与吸附学说间的区别，可以认为仅仅在于电离的和非电离的吸附间差别。如

此，在本书以后所述中，不論确切的纖維染色机理如何，染料的被纖維所吸取，均將称为“吸附”。

关于染色学說发展过程中的另一問題是，以前的研究者有这样一种傾向，认为每一个染色学說，应对所有纖維和染料均可适用或理解。然而現在确信事实并不如此，除了一般概念以外，染色的正确机理是随染料纖維及其所含的相互作用基团而定。关于染色机理的詳細情况，将在以后各章談及，在本章內將簡叙有关一般常用染色过程的某些性质，常用的較重要的染色方法的实际情况，以及常用染料的化学形式等。

然而，再来看实际染色中的一些困难情况，在实际染色中，常須將各种形式的大宗紡織品包括散纤、紗、織物等等，染成各种独特的色澤，而且在染毕整理以后，色澤必須均匀一致，这样在同一批內，任意取二样子，在色澤上应无区别。这一要求在实验室內是容易做到的，譬如可将纖維在一很大容积的染浴內染色，使全部纖維均可完全相等地获得有效染料，但在实际染色中，这样的条件常是不能获得的。

在实际染色中，常常为了节约染料，以及减小设备的規模等原因，染色常須在小浴量中进行（一般为染物的5~50倍），因之，常須將染色物保持紧密状态。这样將染色物置于适当容器中，并使之浸于染浴內，然后使用泵使染液不断循环，或将染色物不断攪动。在这样情况下，十分明显，在每批織物中將有某些部分获得优先染色，而易造成色深。

图7为一简单紗包染色机，其中一捆紗包繞于多孔的鉄管上，紗夹于二端夹板，并置入染浴內。染液由泵自染浴內抽出，通过鉄管而进入紗包中，再回入染浴而循环染色。在染色开始阶段，十分清楚，接近鉄管处染色較深，因当染液自鉄管逐漸至外层紗时，染液濃度常要比剛入鉄管时之染液濃度为低（部分为紗吸取所致）。实际染色中，为减少色差，常將循环方向变換。即使如此，也仅能降低色差的影响程度，而不能完全消灭。然而，在这样情况，染色

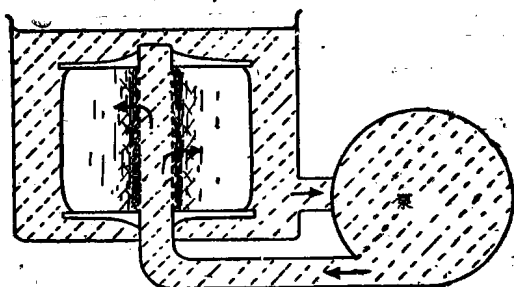


图7 循环染色机(图样)

結果仍可滿意，全部紗包的色澤常是均勻一致的。

以上所述，初看似乎对染色过程概述无关，但却不然，在以上叙述中，清楚指出，即使在开始染色时，染料分布很不均匀，但最后仍有可能获得均匀染色，这指出染色中一项重要特性，即染色（染料和纤维间作用）是一个可逆过程，因为只有有在染色较深处，染料自纤维退吸（Desorption），而在染色较浅处染料为纤维所再吸（Resorption），才能使开始时不匀的染色，而有最后的均匀结果。这种染料迁移（Migration）在实用上是十分重要的，对各种不同染料，染料相对迁移力的测定（Relative Migration power）常用特种试验方法，这种试验中把一块已染色样品及一块未染色样品，在适当温度下一同置于空白染浴内，然后观察二块染色物变成同一色泽的速度，以确定染料相对迁移力。

图8例示一典型直接染料在棉上迁移的定量测定情况，其他各类染料及纤维的相似过程大部分也均被测定过。这些试验的结果证明染色过程的可逆性。此外，尚有其他各种试验也可证明染色过程的可逆性，如尼尔及斯坦林福（Neale and Stringfellow）曾指出染料的吸附或退吸可达到相同的平衡点等。

但另一方面，染色过程的可逆性，并不在所有的染色操作内均可察觉，特别在染料具有极高的湿处理牢度时为甚。因在这些染料



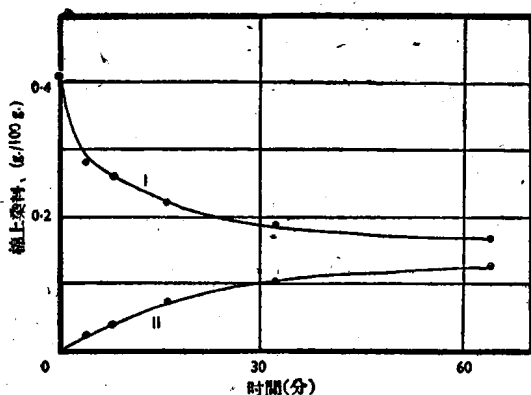


图 8 直接天兰FF的迁移

I—預先經染色織物的染料含量

II—預先未經染色織物的染料含量

參照染色物化第二版(第10頁)

水溶液中，平衡時所需染料數量極少，同時，更因染料對纖維的親和力很高，以及染料分子較大，向纖維內部移動緩慢等原因，使在退吸試驗中，尤其是低溫時，是難以達到真正的平衡。在這些情況下，染料在染色過程中的遷移是極為微小的。獲得均勻染色也就要比染料遷移更為困難。由於這些染料具有優良的濕處理牢度，所以使用很廣，為了成功地運用這些染料，染色者應用第二個重要特徵，即染色並不是瞬間過程，而需相當時間。

染料在纖維表面與溶液間的最初的分布，可能幾乎是瞬間的，但染料擴散至纖維內部則如上述是很慢的，因而整個染色速率，即染料自染浴染至纖維的速率則是相當慢的，關於染色動力學將在以後各章詳述，但在此處必須充分注意，染色速率因染料及纖維種類不同而有極大的差別，染色過程的物理條件包括溫度、攪拌程度等等，也有重要影響，很明顯，假使染料向纖維內部移動減慢，纖維極薄表面層將與溶液保持平衡，如此染浴自紗包經過時，濃度降低就可顯著減弱。這樣對於遷移力差的染料來說，可能勻染之機會