

提高凡拉明藍布 染色牢度研究

紡織工業出版社

提高凡拉明藍布染色牢度研究

本社編

紡織工業出版社

目 录

提高凡拉明藍布各項染色牢度的初步試驗.....

.....国营西北第一印染厂科学技术研究所(3)

提高凡拉明藍布气候牢度試驗.....无锡市紡織工程学会(44)

提高凡拉明藍布各項染色牢度的初步試驗

国营西北第一印染厂科学技术研究所

凡拉明藍布色澤鮮艷，一向被我国广大人民所喜爱，多年来，在全国各地銷路极广，因此对凡拉明藍布的质量要求也日益提高，特別对日久泛紅現象提出了意見。紡織工业部紡織科学研究院为此特設立了专题，我厂在該院领导下共同进行研究，着重試驗凡拉明藍布对气候牢度的影响，其它如摩擦、汗漬、皂洗等也加以考虑。提高凡拉明藍布质量，过去在上海等地区也已經作过許多試驗，有的說提高毛細管效应对凡拉明染色牢度有帮助，也有認為坯布前处理对提高染色牢度影响不大，有的認為抗碱剂是主要的，有的認為汽蒸温度是關鍵問題，有的認為后处理非常重要，結論并不一致，比較肯定性的結論更少。我們这次試驗主要考虑到坯布前处理不同、染色工艺条件不同、偶合比关系、后处理关系、染色机械性能等各方面因素，来进行对提高染色牢度的試驗。这次試驗是属初步探討性試驗，試驗的内容还考虑得不够完全，我們只是在大量試驗中發現了一些現象，至于从理論上解釋各項現象产生的原因，尚待今后繼續进行。

提高各种染色牢度的因素

織物染色后的堅牢程度很难簡單概括，所需考虑的因素以及牽涉的范围甚广，同一染料对不同纖維染色所产生的堅

牢程度不同，例如許多还原染料对棉纖維的牢度极佳，而对聚酰胺纖維、醋酸纖維則牢度极差，又有些靛族染料和硫靛族染料对羊毛的日光牢度很好，对棉纖維則較差，有些染料单独使用牢度极好，几只并用后則牢度驟然下降，如果布經染色整理后尚帶有酸、碱或其他殘余物質，亦会影响日光牢度；染色力份大小，也可影响染色牢度；染料本身化学結構不同，在很大程度上能影响到染色堅牢程度；各地区的气候溫湿度不同，也能影响到气候牢度。我們目前研究的範圍，主要是使用凡拉明B藍盐在棉纖維上的染色，因此考慮因素变化的範圍从染色前处理、染色条件和染色后处理着手，并選擇了对提高染色牢度有利的連續机染机設備来进行。

(一) 工艺試驗

1. 各种染色前处理

我們采用七种不同前处理来进行坯布質量优劣对染色牢度的比較：

- (1) 平幅汽蒸煮練二次 → 絲光 → 染色；
- (2) 立式煮布鍋煮練一次 → 漂白 → 絲光 → 染色；
- (3) 立式煮布鍋煮練一次 → 絲光 → 染色；
- (4) 立式煮布鍋煮練二次 → 絲光 → 染色；
- (5) 立式煮布鍋煮練一次 → 染色 → 絲光；
- (6) 立式煮布鍋煮練一次 → 染色 → 不絲光；
- (7) 平幅汽蒸煮練一次 → 絲光 → 染色。

2. 各种染色条件

- (1) 抗碱剂不同对染色牢度的影响；
- (2) 偶合比不同对染色牢度的影响；

(3) 蒸化条件不同对染色牢度的影响;

(4) 各种后处理不同对染色牢度的影响。

(二) 染化料方面考虑

1. 染料的选择

凡拉明B藍盐与AS偶合时必须控制在一定的pH值。在連續軋染时,由于AS布上的燒碱逐漸溶落于显色槽內,因此使槽內pH值相应提高。pH值对偶合速率及染布色光有很大关系,如pH过高,甚至要破坏染料,pH过低,則使AS与B藍盐不易偶合。因此大部分凡拉明B藍盐中在染槽应用时均需加抗碱剂。由于各国在制造凡拉明B藍盐时工艺条件的不同,以及抗碱剂用量种类各异,直接影响了凡拉明B藍盐染料本身的含量。根据我們所知,各国凡拉明B藍盐有如下成分的差异。

国 别		重氮盐种类	MgSO ₄ ·7H ₂ O (%)	MgCl ₂ ·6H ₂ O (%)
苏 联		盐 酸 盐	无	无
波 兰		盐 酸 盐	40	无
德 国		硫 酸 盐	40	15
英 国		硫 酸 盐	40	17.5
瑞 士		盐 酸 盐	40	无

基本上波兰的和瑞士的相同,德国的和英国的相同,而苏联的与其它国家的不同,苏联的无抗碱剂。我国目前吉林制造的凡拉明B藍盐,也是不含抗碱剂的半干性染料。由于德貨已加抗碱剂,且已配成一定含量的成分,所以在应用上似感方便,而吉林貨力份高是其优点,但染料成分高低不一,各桶

間差異很大，因此所得色澤深淺也不易一致，應用時非常麻煩。我們考慮了吉林染料將是國內供應量最大，而且價格低廉的染料，如何配合該廠提高質量，以及研究在印染廠最適合的工藝條件是必要的。因此在这次試驗中，我們全部採用了吉林製造的凡拉明B藍鹽。吉林廠凡拉明染料出品在外觀上有淺棕、棕、黑棕三種，成分高低不一。我們將不同成分的染料進行均勻混合後備用。

2. 分析方法的比較

凡拉明分析方法種類很多，目前我們所考慮到的已有四種：定氮法、氯化亞錫法、乙萘酚偶合法、間苯磺酸三甲基五二氮烯五園酮偶合法。我們將幾種凡拉明分析方法所得結果差異比較如下：

編 號	定氮法	氯化亞錫法		乙萘酚偶合法		間苯磺酸三甲基五二 氮烯五園酮偶合法	
	%	%	與定氮法以 (100%) 計比較	%	與定氮法以 (100%) 計比較	%	與定氮法以 (100%) 計比較
1	59.09	70.64	+17.70	61.41	+ 3.93	58.71	-0.64
2	33.61	42.56	+26.33	39.29	+16.2	33.16	-1.57
3	62.40	73.33	+17.61	—	—	—	—
4	35.72	40.05	+12.12	37.53	+ 5.07	36.66	+2.67
5	38.00	43.15	+13.55	40.59	+ 6.82	38.76	+1.99
6	30.50	35.93	+17.80	23.36	+ 9.2	32.12	+5.32
7	30.48	35.37	+16.40	—	—	—	—

以上成分均以凡拉明B色基 $(\text{CH}_3\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{NH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---})$

NH_2) 分子量 214 計算。

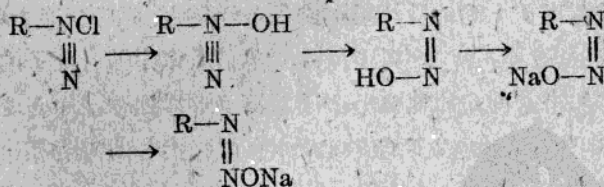
若以測氮法作標準，則氯化亞錫法一般偏高 17% 左右，

乙萘酚偶合法也有所偏高，而以間苯磺酸三甲基五二氮烯五圓酮偶合法与測氮法比較所得結果較為相近。我們这次測定，因为測氮法所需時間較長，其他兩法測定也比較繁复，为了求得測定結果的迅速，同时利用了現有的設備，因此采用通常所用的氯化亞錫法。該法一般來說測得結果比較穩定，虽然比測氮法要偏高 17% 左右；然而作染液的相对比較亦未尝不可。

(三) 染色偶合作用的机理

我們知道，重氮化合物的偶合机理是复杂的，对凡拉明 B 藍盐与納夫妥 AS 的偶合具有更大的复杂性。

罗斯托夫采夫和布林諾夫的研究，以及拉赫林娜的研究報告都証明偶合只可能在 $\text{pH}=6\sim 12$ 的範圍內進行，較小的 pH 值会使納夫妥轉变为不溶解的状态，較大的 pH 值会使重氮化合物轉变为反式。



在酸性介質中，由于納夫妥要成游离状态分离出来，而很显著地減慢，在碱性介質中，实际染色所用大多数重氮化合物，特别是在这些重氮化合物中，其芳香核上有負性基的时候，反应速度也会明显地降低。

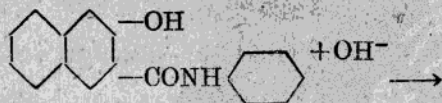
偶合作用在 $\text{pH}=11\sim 12$ 时，开始減緩，容易轉变到反构体的重氮化合物都具有这种性質。

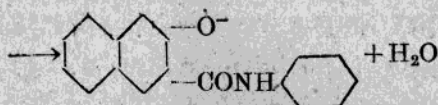
凡拉明 B 藍盐与納夫妥 AS 的偶合，按照布林諾夫的材料，偶合反应在碱性介质中 ($\text{pH} = 9 \sim 10$) 进行，在这介质中，凡拉明的重氮化合物是处于不活泼的稳定形式，同时以不大的速度转变为活泼状态。活泼形式的重氮胺类在碱溶液中是不稳定的，它的存在不过是几秒钟的时间，然后活泼形式的重氮胺类几乎全部转变为有微小溶解度的重氮化合物。

重氮化合物以沉淀状析出，限制了偶合反应进行到底的可能性，这就解释了納夫妥 AS 与凡拉明 B 藍盐的偶合反应减缓的原因。

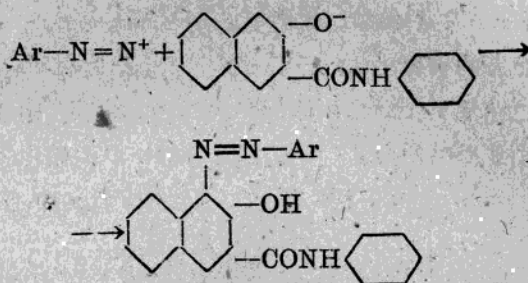
凡能作为优良偶合剂的，都是含有强烈的正性基的芳香族化合物和具有活性亚甲基的化合物，而具有活性亚甲基的化合物主要是在 pH 值较高时能放出质子，使其本身成为带负电荷的碳离子的缘故。就重氮盐方面说来，在偶合反应中起作用的是带正电荷的重氮离子，与带负电荷的酸根没有关系，而重氮离子上的负性基越多或负电性越强，则偶合能力愈高，所以偶合反应是一个离子反应，不过重氮离子对电子的亲合力不若带正电荷的氯离子或硝基离子那样强烈，而与亚硝酸或甲醛相仿，所以不能直接与不含强正性基的芳香族化合物起偶合反应。

納夫妥 AS 属于酚类，以这类化合物作为偶合剂进行偶合反应时，以 pH 值偏于碱性最为适宜。因为在碱性溶液中，其拒电子效应增强很多。





由于重氮化合物是一个亲电子试剂，因此大大地加速了偶合反应的进展，其反应机理可用下列方程式表示：



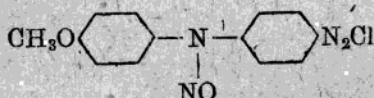
第二个原因为大部分酚类，在中性或酸性溶液中的溶解度是很小的，因此减少了在偶合反应时的有效浓度，而在碱性溶液中则绝大部分都有相当的溶解度的。

偶合反应是属于化学反应动力学中的第二级反应，因此它的反应速率首先是决定于重氮剂和偶合剂双方面的浓度，及双方面的反应性能的，就浓度论，一般说来是愈浓愈好。但如果一种是溶解度差的，另一种必须最好是溶液，至于就重氮剂和偶合剂的偶合性能而言，是受 pH 值的影响，以后我们将专门讨论。

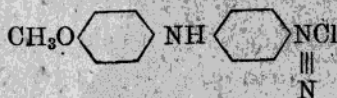
偶合反应也和其他反应一样，随着温度的增加而增加其反应速率的。在使用硫酸锌作抗碱剂时，因 pH 值较低，为了使偶合反应时间缩短，就有必要用较高的偶合温度，偶合反应不能象重氮反应那样迅速，在碱性溶液中，大都在数分钟内即

行完毕，在酸性溶液中，約自数分钟至数点钟。我們虽然可以使用过量的偶合剂，使偶合反应的时间縮短，但是，过量的納夫妥 AS 用量可能会降低凡拉明藍布的气候牢度。

凡拉明 B 藍显色基进行重氮化时，亚硝酸鈉用量計算比較困难。根据一般有机胺类的重氮化作用，每一分子的胺类（指含有一个胺基的胺类論）需用一分子的亚硝酸鈉，但安安藍 B 显色基的重氮化中，若用一分子当量的亚硝酸鈉，結果所得为紫色溶液且日漸产生棕色泥状沉淀。如果亚硝酸鈉用量过多，則亚硝酸便与其中亚胺基化合而生成亚硝化重氮化合物。



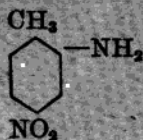
該产物与納夫妥 AS 偶合則成难看的紫色，虽然經過还原剂处理等能使之恢复正常，但終非妥善方法。如果欲控制亚硝酸鈉用量适当（即一分子与二分子之間），則重氮化物的偶合率非常緩慢。为了使用方便起見，所以都是制成 B 藍盐应用的。凡拉明 B 显色盐就是已經重氮化，并已經穩定化的显色基，因此使用时比較方便，只要将显色盐直接溶解于水，加入适量抗碱剂后便可应用，操作简单。目前我們所采用者为吉林化工厂出品的凡拉明 B 藍盐。



（四）pH 值对偶合反应的关系

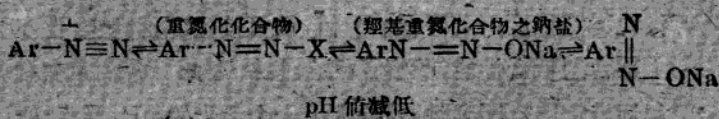
一般重氮剂和偶合剂的偶合性能对 pH 值的影响很大，

增高偶合时的 pH 值, 增高了偶合剂的偶合性能, 但却减小了重氮剂的稳定程度, 若降低 pH 值, 虽可使重氮剂稳定, 但又削弱了偶合剂偶合性能, 改慢了偶合速率。因此对各种重氮剂及偶合剂进行偶合反应时, 要寻求出一个适当的 pH 值, 才能将矛盾统一起来。凡重氮剂上具有强烈的负性基的 pH 值可以较低, 甚至在稀矿酸中进行偶合反应, 例如大红 G 培司



偶合时, pH 值约为 3~5, 因这时重氮剂的亲电子 NO_2 性很强, 即使偶合剂在 pH 值较低时丧失一些拒电子性, 还是可以偶合的。故具有硝基的重氮化合物偶合时 pH 值需低。反之, 如重氮剂上不含负性基或含正性基, 则亲电子性减小, 必须与强亲核性的偶合剂起作用。因此增高偶合时的 pH 值, 使偶合剂上的拒电子基作用增强, 故苯胺类的重氮化物在偶合时, 最适宜的 pH 值在 9 左右。而含有甲基甲氧基、羟基等芳香胺类的重氮化合物偶合时, pH 值须在 11~13。4 氨基, 4' 甲氧基二苯胺即凡拉明 B 蓝培司为联苯胺类重氮化合物, 并含有甲氧基, 因此在进行偶合反应时 pH 需高, 但亦必须有一定的 pH 值控制范围。因为凡拉明 B 蓝盐的偶合能力甚弱, pH 值的高低严重的影响了凡拉明 B 蓝盐与 AS 的偶合情况。若 pH 值过低, 则不能使重氮化盐转变成重氮化合物, 更不能转变成羟基重氮化合物, 因为我们知道, 重氮化合物大致具有 $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{X}$ 和 $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{ONa}$ 二个结构时最易起偶

合反应。



如果 pH 过高，则又将转变成无偶合能力的极稳定的反重氮盐类，因此凡拉明 B 蓝盐与各种纳夫妥偶合时，必须有适当的 pH 值。

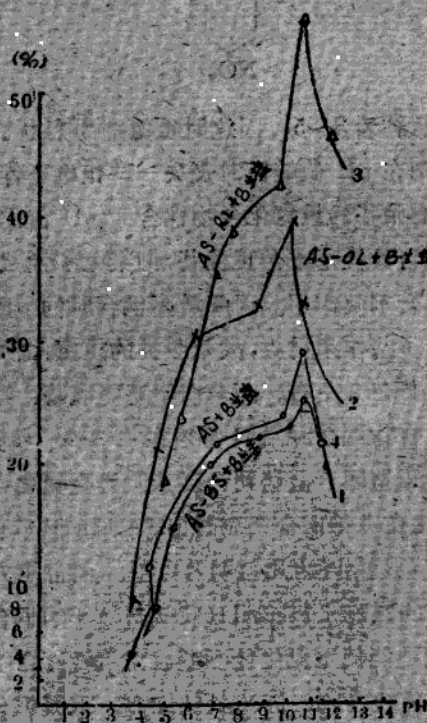


图 1

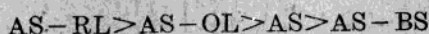
根据苏联勃力諾夫的研究，有关納夫妥 AS 与凡拉明 B 藍培司的偶合反应，在碱性 pH 值为 8~10.5 时进行。

沙道夫教授应用凡拉明 B 藍盐和各種納夫妥在不同 pH 值进行偶合观察，其所生成的色淀百分率如上图。

从实验的结果可以看出，所有重氮化合物和納夫妥的偶合都是在碱性状态下进行的，各种偶合剂对 B 藍盐的偶合 pH 均在 10.5~11 間生成率最大。从偶合曲綫上进一步說明凡拉明 B 藍盐与納夫妥类偶合时，pH 值控制不宜过高，亦不宜过低，一般需在 8.5~10.5 为佳。

根据从曲綫可以看出各种納夫妥 AS 的偶合生成率都低于 AS-RL。这可以說明納夫妥 AS-RL 对其他納夫妥 AS 类来讲对偶合具有更大的活潑性(对凡拉明藍 RT 則例外)。

根据納夫妥的活潑性排列如下：



这种活潑性的差异，是和納夫妥本身含正性基、負性基有关，一般讲帶負性基者活潑性較差，因为 AS-BS 帶有一个硝基，故活潑性差。而 AS-BL 因为有一个甲氧基，故活潑性强。而 $AS-OL > AS$ ，就是由于增加了一个 $-OCH_3$ 。同时活潑性能与基团替代位置也有关系。AS-RL 及 AS-OL 同样帶有正性基 ($-CCH_3$)，而 $AS-RL > AS-OL$ 的原因是 AS-RL 所帶 $-OCH_3$ 在对位，而 AS-OL 所帶 $-OCH_3$ 則在邻位。至于重氮化合物溶液的穩定性是随不同的 pH 值而改变的。大体来讲，重氮化合物可以分为三类。

1. 芳香核上含有負性基的化合物，其异构体很容易形成，因此其正常金属重氮化合物是没有的，对一硝化重氮苯就是

这一类型的例子。当 pH 增大的时候, 稳定度很快降低, 直至中和点接近的地方为最小, 以后碱性增加, 稳定度重又上升。

2. 在酸性和中性区域稳定度很好, 但是在碱性区域稳定度并不是急剧上升的, 因此这类可以产生正常金属重氮化合物, 重氮化与一氯一邻一甲苯胺属于这一类。

3. 如重氮苯属于第三类, 在任何时候稳定度都是比较差的, 不论在弱酸性的盐或在碱性状态, 但在碱性最高浓度时稳定度渐见上升。

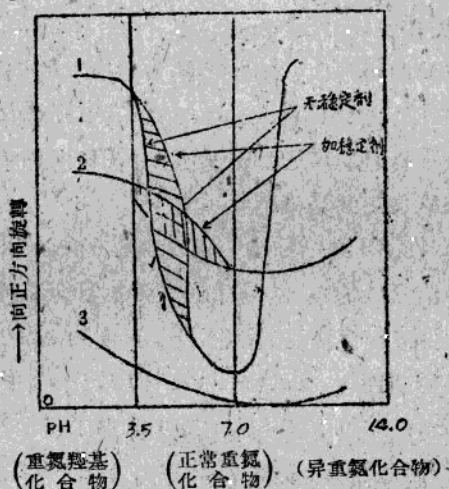


图 2

从曲线的形状可以看出, 当碱液加到重氮盐的酸性溶液, 将产生重氮羟基化合物, 正常重氮化合物, 最后是异重氮化合物, 在这一连串过程中, 是需要吸收热量的。

(五) 染色机械設備方面

1. 热风干燥

一般老厂均应用烘筒烘干，烘筒烘干由于布还紧贴在烘筒表面，使布芯内部 AS 有向外泳移现象，而使染料浮于布匹表面，影响摩擦牢度，同时由于烘筒直接与布面接触，易于造成色暗、色浅、阴阳面等疵病。

我厂采用热风式烘燥打底，使热风能均匀缓和地吹向布匹的两面（不分正反），气流与布匹进行方向相反，使 AS 打底剂能均匀地透入纤维内部，此为一大优点。

2. 小轧槽

在布匹进行染色时，必须保持染液轧槽中染液容量及浓度的一致性，才能维持色泽深浅的均衡不变。欲达到以上目的，我们认为用容量较小的轧槽为宜，因此我们采用的轧槽体积容量为 50 升，较一般厂的轧槽体积为小。

3. 透风时间

透风是增加凡拉明 B 蓝盐与纳夫妥 AS 耦合的时间，一般为 20 秒左右，为了促使偶合作用更完全，我们采用透风时间至少在 40 秒以上。

4. 蒸箱效率

由于凡拉明 B 蓝盐耦合速度较慢，必须经过汽蒸后才能获得色泽深、牢度较高的凡拉明蓝布，同时根据过去经验，认为蒸箱温度在 105°C 左右得色良好，若汽蒸温度过低，色泽浅，牢度也有影响。我们的蒸箱温度保持 102°C ，蒸发时间 40~70 秒，由于汽蒸时间长，蒸箱效力大见提高。

5. 平洗

平洗目的是除去布上残余 B 蓝盐或 AS 等其它杂质，平洗效果好坏，对提高凡拉明染色牢度有甚大关系。我们采用

九格平洗, 各格容量为 1050 升 (连同蒸箱出来酸洗一格共計十格), 平洗槽內冷热水平均耗用量 4.1 升/米。

(六) 檢驗方法与标准

在我厂試驗后, 布样分別在北京、上海、西安三个地区进行染色牢度試驗, 即紡織工业部科学研究院, 上海市印染公司以及西北一印所試驗染色牢度結果。

1. 半制品檢驗測定范围

毛細管、布上 pH 值、油脂、灰分。

2. 染色成品檢查

皂洗、摩擦、汗漬、日光、气候。

注: 气候牢度一般在天然日光下进行試驗時間較久, 我厂采用在日晒牢度机和天然日光气候牢度試驗同时进行。

3. 外觀

色澤深淺, 色光帶青或紅, 布面光洁程度。

(七) 試驗具体內容

1. 坯布前处理不同对色澤外觀的影响

我們曾采用七种不同的前处理方式进行凡拉明染色牢度的比較, 我們認為棉布前处理除先染色后絲光或先絲光后染色在色光上深淺有所差异外, 其他基本上差异不大。

茲將七种不同前处理工艺分述如下:

(1) 平幅汽蒸煮練一次 → 絲光 → 染色;

(2) 平幅汽蒸煮練二次 → 絲光 → 染色;

(3) 立式煮布鍋練二次 → 絲光 → 染色;

(4) 立式煮布鍋練一次 → 絲光 → 染色;

(5) 立式煮布鍋練一次 → 染色 → 絲光;