

2-1 概 况

染色理论的研究内容：

- 1 染色热力学即染料能否对纤维上染；
- 2 上染可能达到的程度（染色平衡）；
- 3 染色动力学即染料上染纤维的快慢(上染速率)。

具体包括：染料浓度、浴比、温度、pH、电解质、染色助剂以和染色设备等对平衡上染程度和上染速率的影响。

通过染色理论的研究，对于合理选用染料和助剂、提高染料利用率、提高上染速率、改善匀染性、降低染色成本、减少废水的排放等染色工艺的制定以和设计制造生产效率高的染色设备具有重要指导意义。

2-2 染料的上染过程和特点

上染过程— 是指染料舍染液(或其他介质)而向纤维转移并将纤维染透的过程。

上染过程和通常所指的染色过程不尽相同…

eg: 酸性染料、直接染料、活性染料、还原染料、活性染料…

— 上染过程和特点

- 1 染料从染液向纤维表面扩散
- 2 染料在边界层中的扩散
- 3 染料吸附在纤维表面

纤维对染料分子的吸附主要是通过物理吸附和化学吸

附等来完成的。

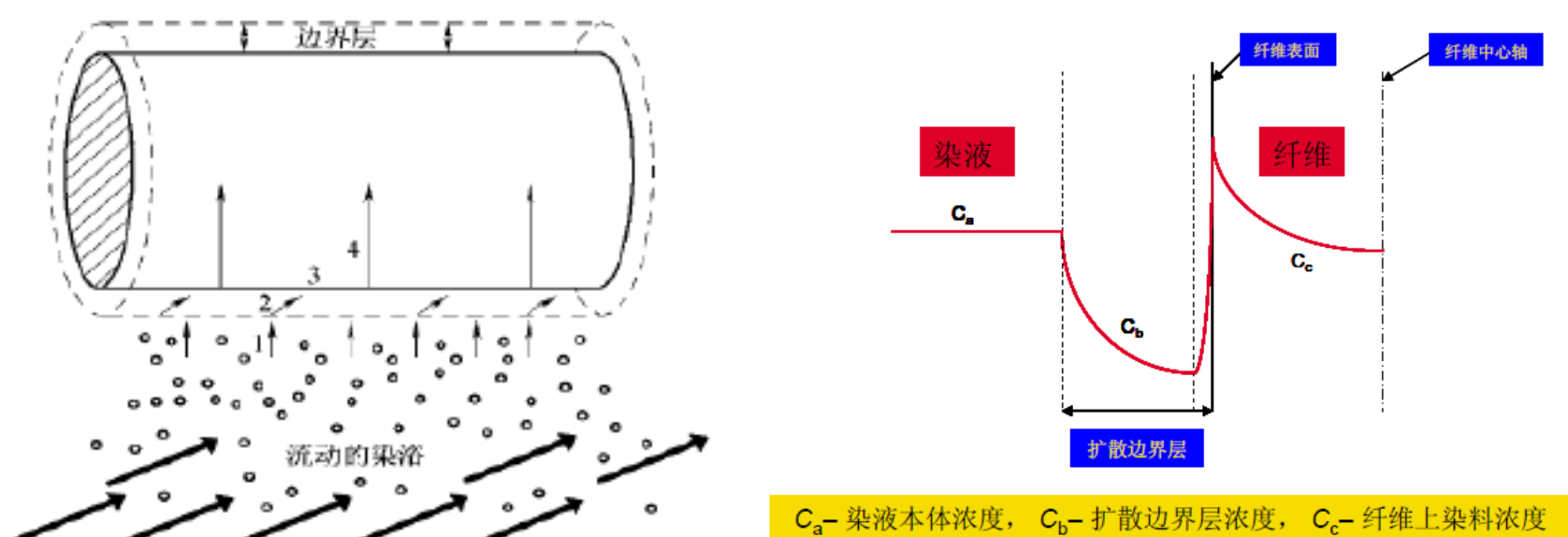
吸附速率受纤维表面的电荷性质、染料的分子结构和所带电荷、染料的溶解性质、亲和性以及染料分子在扩散边界层中的扩散速率等因素的影响。

染液与被染物相对运动的重要性...

扩散模型... 吸附模型...

4 纤维表面的染料向纤维内部扩散直至平衡并结合

染料与纤维结合：染料的聚集、吸附、物理结合、化学结合...



* 染料的吸附与解吸

- ① 两个过程同时进行，不同染色阶段，二者程度不一；
- ② 多数染色过程就是一个上染过程，而有些上染过程后还需经过一些化学处理，染色过程才能完毕；而另一些在上染过程中同时发生与纤维的化学反应。

上染的各个阶段均是可逆的！

$$\frac{[D]_{f,t}}{[D]_{s,t}} = \frac{k_{\text{吸}}}{k_{\text{解}}} = K \quad E = K / (K + L)$$

K 为直接性； L 为染色浴比； E 为平衡上染百分率

浴比 L 对染料上染百分率具有重要意义！

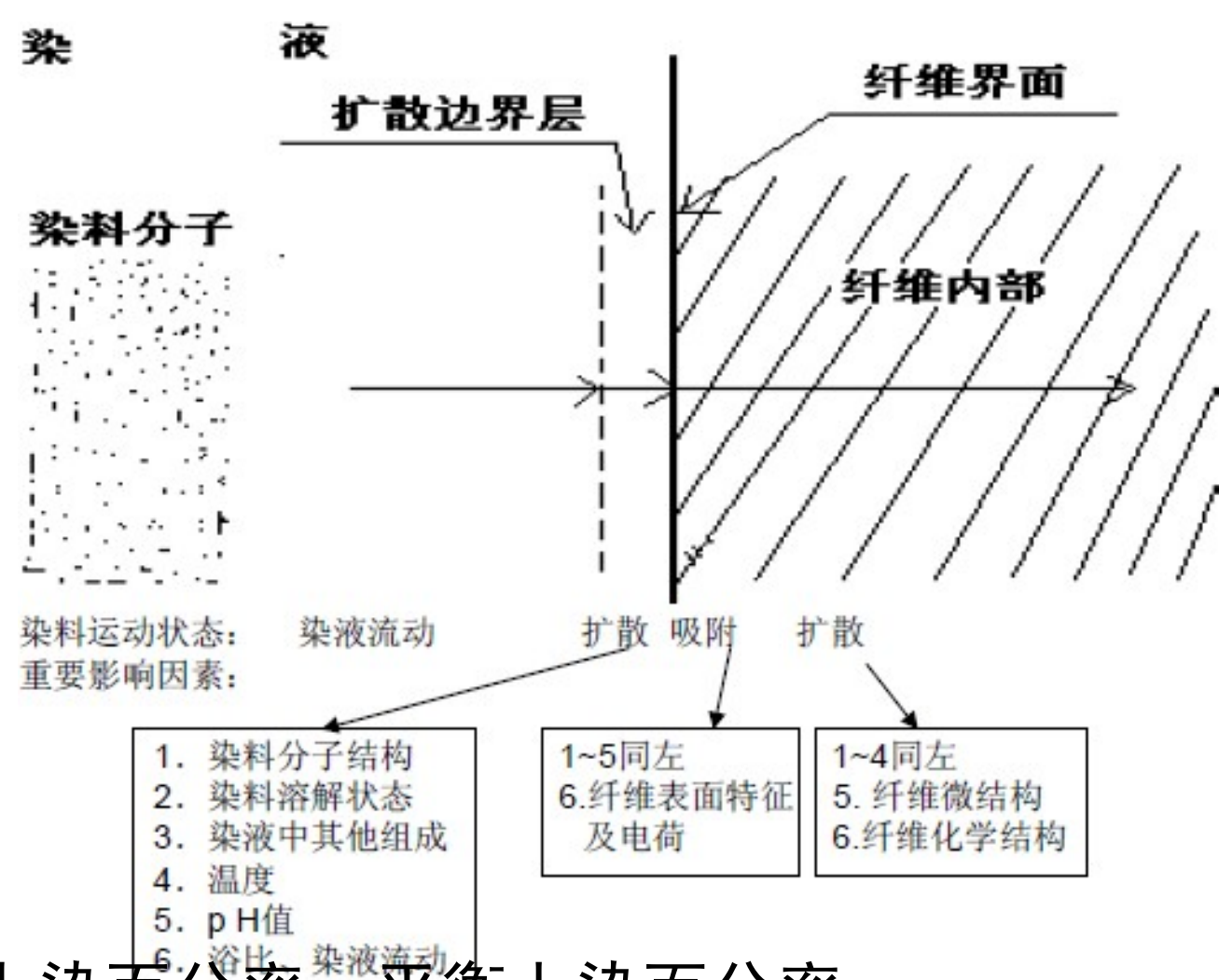
二 上染过程中的几个基本概念

1 动力边界层— 染液流速从染液本体到纤维表面流速降低的区域称为动力边界层。动力边界层的体积虽小，但在染料的传递过程（包括染色和水洗）中却起着非常重要的作用。动力边界层的厚度与纤维表面的染液流速有关。

2 扩散边界层— 动力边界层内靠近纤维表面的染液几乎是静止的。此时，染料主要靠自身的扩散靠近纤维表面，该液层称为扩散边界层。扩散边界层中的染料浓度从染液本体到纤维表面是逐渐降低的，存在着浓度梯度，染料的扩散方向由染液本体指向纤维表面。

扩散边界层是动力边界层的一部分，厚度约为动力边界层的 $1/10$ ，它会阻碍或降低纤维对染料的吸附速率或解吸速率。在染色过程中，若染液流动速率有差异，会使得纤维表面的扩散边界层厚度不均匀，从而造成染料吸附速率或上染速率的不均匀。提高染液的流动速率，减小扩散边界层厚度是提高染色速率、获得匀染的重要途径之一。

3 影响上染过程的因素



三 上染百分率、平衡上染百分率—

1 上染速率曲线、半染色时间—

含义...

信息：初染率、半染色时间、上染过程、染色平衡、染料亲和性、染料与纤维的结合方式...

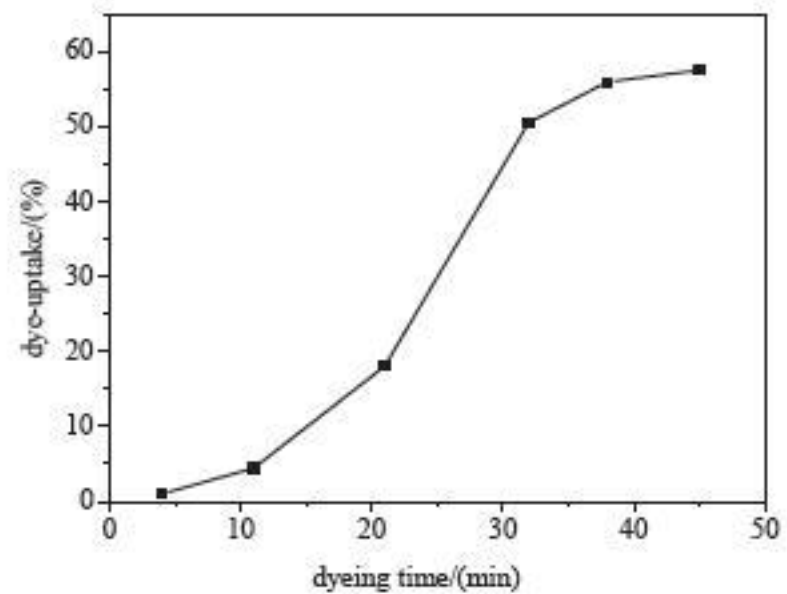
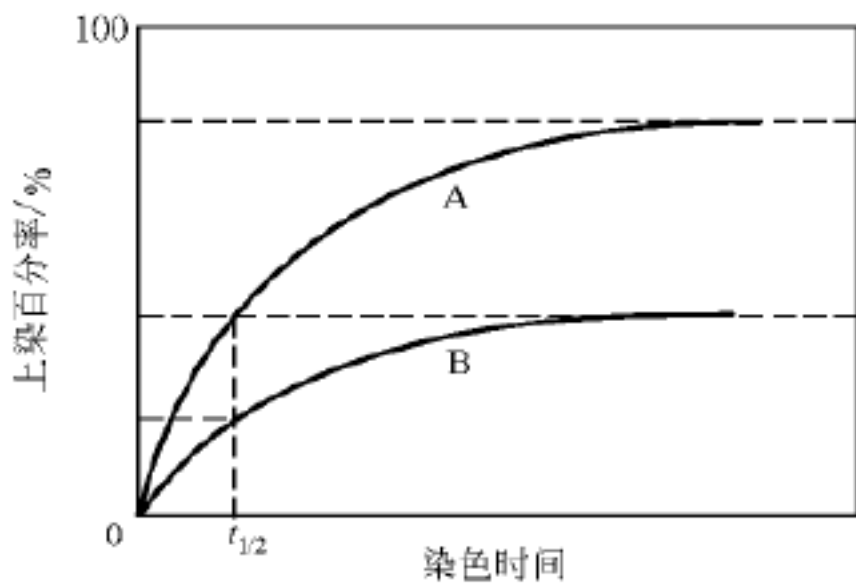
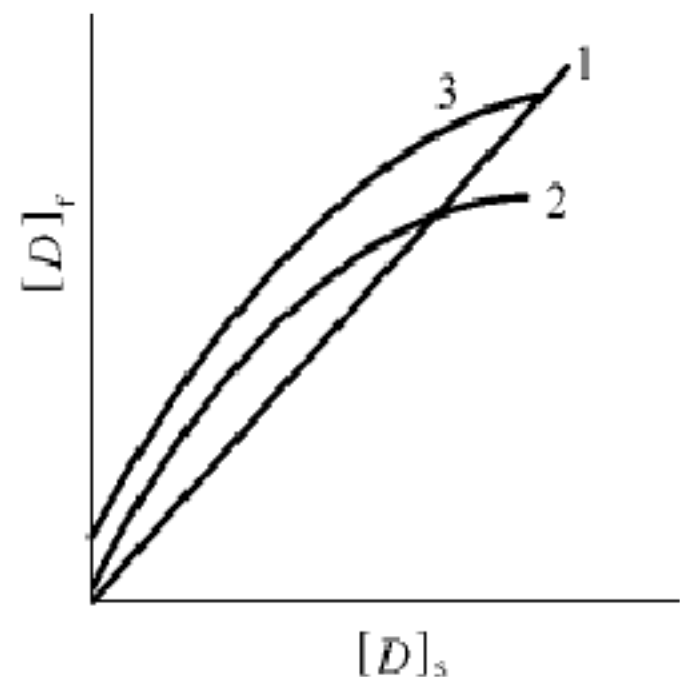
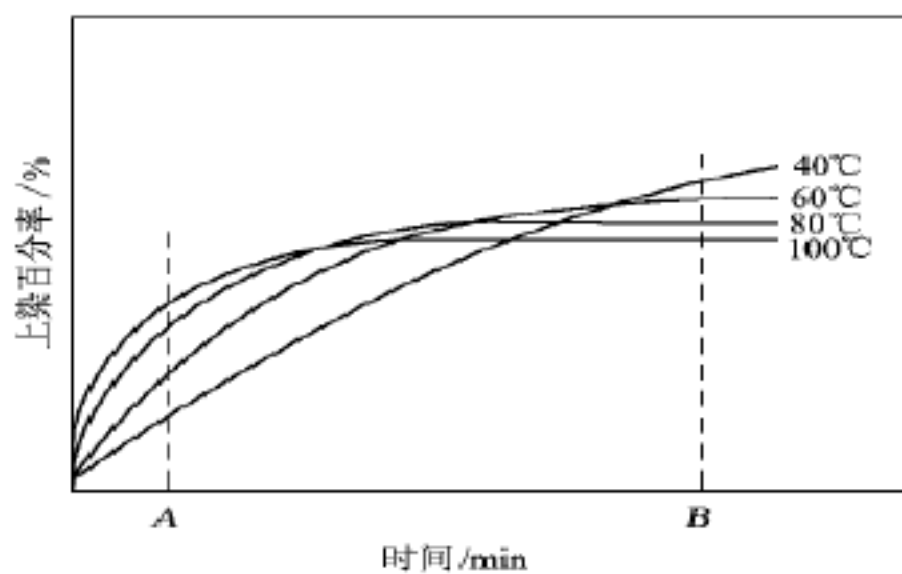


图 2.3 升温对聚乳酸纤维上染百分率的影响

2 吸附等温线—



吸附等温线表示达到染色平衡后染料在纤维上和染液间的分配关系，表示染料在一定温度下对纤维的上染能力。

不同的染料上染不同的纤维有不同的吸附等温线，而不同的吸附等温线又是由于上染或吸附机理不同引起的。

吸附等温线的意义：...

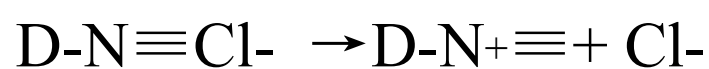
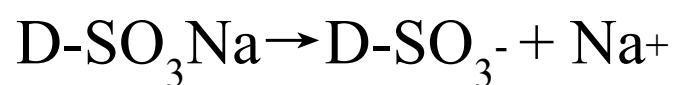
2-3 染料在染液中的状态

染色环境、染料状态的复杂性、染料状态的依赖性、染料的分散状态与染色性能和染色过程...

一 染料的电离和溶解

1 含水溶性基团的染料的电离和离解

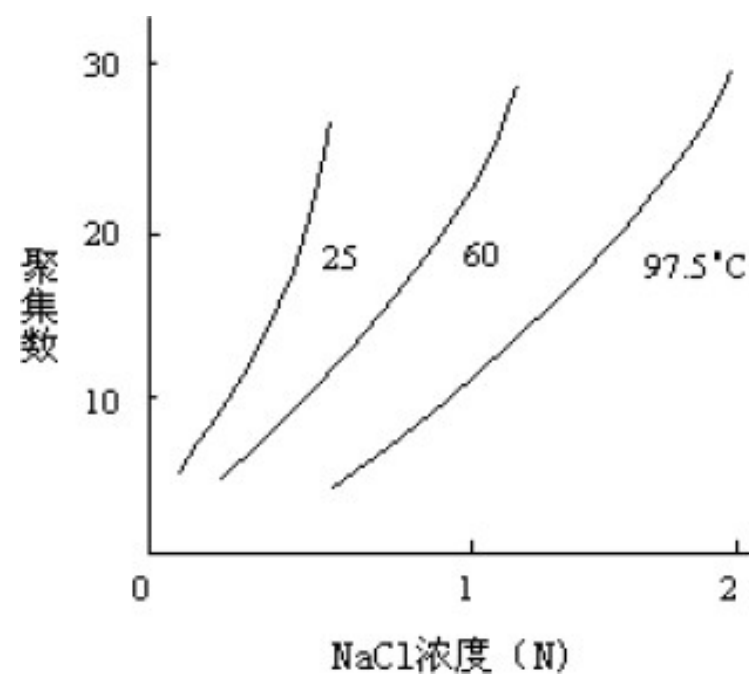
① 分子中含有： $-\text{SO}_3\text{Na}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{Na}$ 、 $-\text{SSO}_3\text{Na}$ 、 $-\text{COONa}$ 、季铵盐等。



② 分子中含有： $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、取代氨基、羰基、酰胺基、色基、色酚等。这类染料对染色 pH 敏感！

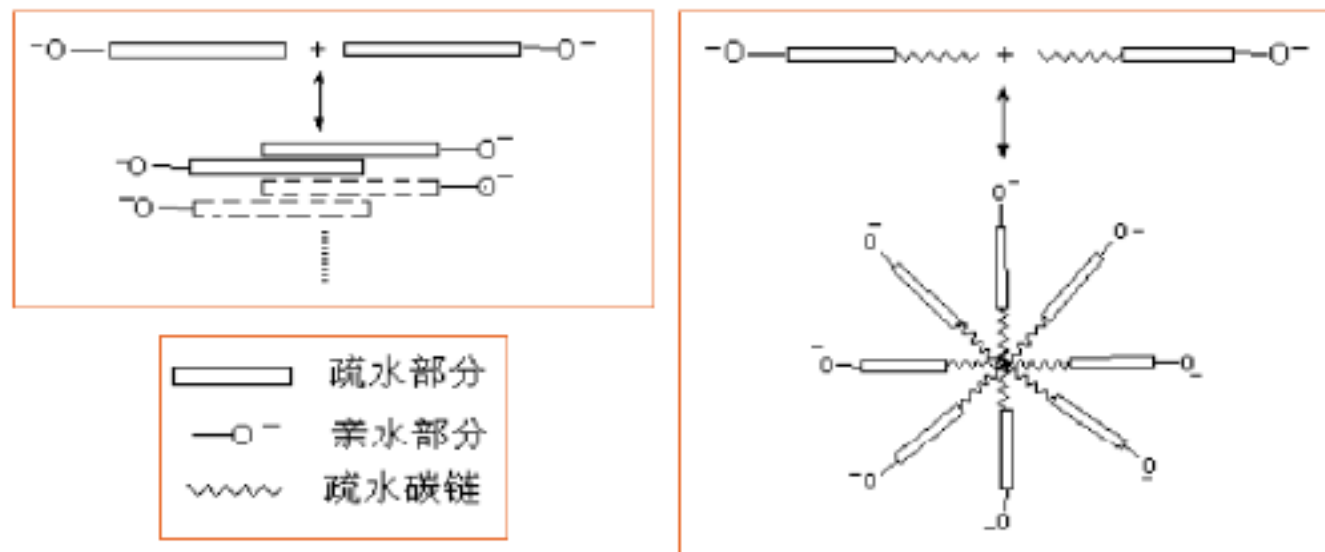
2 影响染料电离、溶解的因素

- ① 染料结构—
- ② 染料浓度—
- ③ pH 值—
- ④ 电解质—
- ⑤ 助剂— 尿素、表面活性剂、固色剂...
- ⑥ 温度—
- ⑦ 染料的络合—
- ⑧ 染色用水—



二 染料的聚集现象 (aggregation)

染料的片状或球状聚集态与染色性能...



1 染料溶液的胶体性质

大多数情况下，染料溶液中的染料可能有若干种不同的可逆形态存在：

- ① 单离子态 $D-SO_3^-$
- ② $nNaD \rightleftharpoons (NaD)_n$ 胶核 $nD^- \rightleftharpoons (D)_n^-$ 离子胶束
- ③ 胶粒状态 $[m(D-SO_3Na) \cdot n(D-SO_3^-)]^{n-}$
- ④ 胶粒状态 $[(nD^-)mNa^+]^{(n-m)-}$

以分子聚集体为胶核，吸附多个染料阴离子形成胶粒，在胶粒外表吸附成离子而形成胶团。

不同状态的染料在染浴中保持一定的平衡关系：

I：溶解（单分子溶解态）II

：分散剂胶束中溶解

III：染料聚集体

IV：染料晶体

2 聚集的吸收光谱测定法

① 聚集程度— 用聚集数来表示，聚集数是染料胶束或胶团中染料分子（离子）的数目。

② 测定方法— 扩散、电导或吸收光谱等。

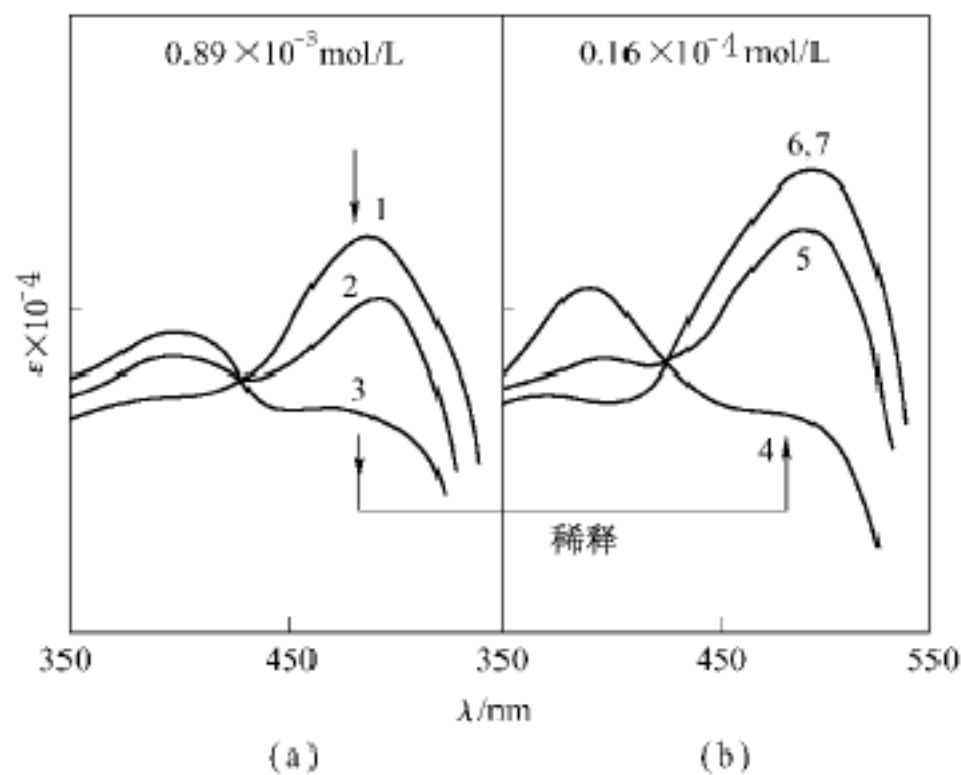


图 2-7 聚集和解聚的吸收光谱变化

1—加热溶解新配溶液放置 3 min 2—加热溶解新配溶液放置 4h

3—加热溶解新配溶液放置 24h 4—稀释后放置 3min

5—稀释后放置 23min 6—稀释后放置 50min 7—稀释后放置 90min

3 影响染料聚集的因素

① 染料结构— 分子量、分子结构、分子同平面性；水溶性基团的数量与分布、分子空间位阻。

② 染液浓度— $C_{\text{染}} \uparrow$ ，聚集倾向 $\uparrow$ ；

③ 温度— $T \uparrow$ ，聚集倾向 $\downarrow$ （聚集为一放热反应）；非离子染料...

④ 中性电解质和其它助剂— ...；

⑤ 染色助剂— 尿素等助剂削弱染料分子间作用力，使聚集倾向 $\downarrow$ ；表面活性剂...

⑥ pH—

2-4 纤维在溶液中的电化学性质现象

1 纤维吸湿膨化的发生

纤维在水溶液中，水分子进入无定型区，削弱了无定型区分子间的相互作用力，纤维发生了溶胀，直径变粗，微隙增大。从宏观上看，纤维吸湿膨化后，纤维微隙增加；从微观上看，纤维吸湿膨化后，纤维无定型区增加。

2 纤维的微隙与染色

直径— 纤维素：棉>丝光棉>粘胶，影响染色速度；

容积— 纤维素：粘胶>丝光棉>棉，影响上染率。

微隙— 羊毛吸湿前 6Å，吸湿后 40 Å；粘胶吸湿前 5 Å，吸湿后 20~30 Å。偶氮染料长 15~30 Å，宽 10~15 Å。不经吸湿膨化，纤维上染很困难！

3 所有纺织纤维在中性水溶液中表面均带负电荷

不同纤维的带电情况（pH7）— ...（P25 表 2-1）

ε 小，负电； ε 大，正电； ε 纺纤<ε 水。

— 纤维表面的双电层

部分纤维的 ζ 电位（mV）（pH=7）

纤维	ζ 电位
棉	-40~50
丝	-20
羊毛	-40
锦纶	-59~-66
腈纶	-81
涤纶	-95

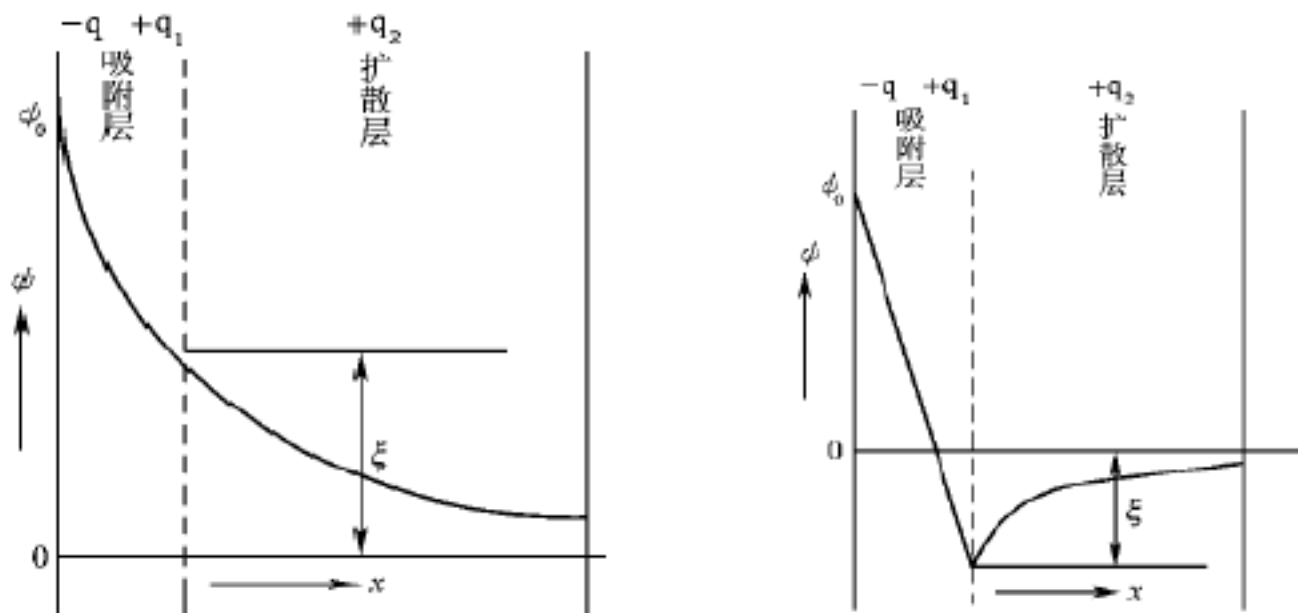
漫散双电层— 吸附层、扩散层

ψ： 界面附近溶液对溶液内部的电位差， $\Psi = \psi e^{-kx}$

动电层电位：纤维在溶液中相对滑移界面对溶液内部的电位差 zeta potential。

第二章染色基本理论

① 由于双电层电位测定困难，往往测定其 **zeta** 电位；



② **zeta** 电位并不能完全代表纤维表面的带电情况。(P25 第一段)

二 影响 **zeta** 电位因素 (P26 图 2-10、2-11)

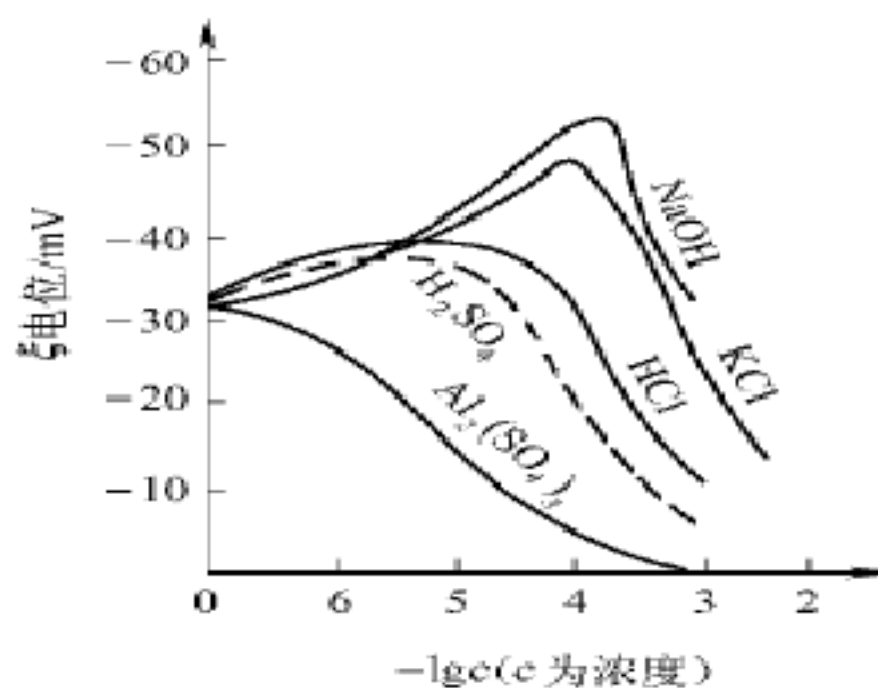
1 pH

普通纤维： $\text{pH} \uparrow$ ， $-\text{COOH}$ 离解 $\uparrow$ ，**zeta** 电位绝对值 $\uparrow$ ；
 $\text{pH} \uparrow \uparrow$ ，异电离子进入紧密层 $\uparrow \uparrow$ ，**zeta** 电位绝对值 $\nearrow \rightarrow \searrow$ ；

二性纤维：当 $\text{pH} > \text{PI}$ ， $\text{pH} \uparrow$ ，**zeta** 电位 $\uparrow$ ；当 $\text{pH} < \text{PI}$ ，纤维带正电， $\text{pH} \uparrow$ ，**zeta** 电位 $\downarrow$ ；当 $\text{pH} = \text{PI}$ ，纤维不带电。

2 电解质

$\text{C}_{\text{盐}}$ 很低时：**zeta** 电位 $\uparrow$ （可能因为水合钠离子体积大，而不易吸附，而 Cl^- 被优先吸附所致）；



$C_{\text{盐}}$ 较高时: $C_{\text{盐}} \uparrow$, zeta 电位 $\downarrow$ 。

不同电解质阳离子具有不同的电荷数和水合性，因此具有不同的促染效果！（P26 图 2-11）

三 zeta 电位与染色

P27 图 2-12、2-13、2-14

2-5 染色热力学基础

一 亲和力和直接性

1 化学位

在恒温恒压时，由于物质浓度微小变化而引起的 Gibbs 自由焓变化的偏导数，即为化学位

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$$

染料在纤维上和溶液中的化学位分别表示为：

$$\mu_f = \left(\frac{\partial G_f}{\partial n_f} \right)_{T, P, n_j} \quad \mu_s = \left(\frac{\partial G_s}{\partial n_s} \right)_{T, P, n_j}$$

化学位与染色： μ_s 越大，染料舍染液而被纤维吸附的倾向越大；系统中 μ_f 越大，染料舍纤维而发生解吸倾向越大。

由此可知：标准化学位…

（P28 倒数第三段）

2 染色亲和力

在染色过程中，染料在染浴和纤维上的化学位随染料的分配过程而变化：初始染色 $\mu_s > \mu_f$, $V_{\text{吸}} > V_{\text{解}}$ ；平衡时 $\mu_s = \mu_f$, $V_{\text{吸}} = V_{\text{解}}$ 。

在压力不变时，其对应的化学位：

$$\mu_f = \mu_f^\circ + RT \ln a_f \quad \mu_s = \mu_s^\circ + RT \ln a_s$$

第二章染色基本理论

染色达到平衡时， $\mu_s = \mu_f$

则： $\mu_s^\circ + RT \ln a_s = \mu_f^\circ + RT \ln a_f$

得： $-\Delta \mu_o = -(\mu_f^\circ - \mu_s^\circ) = RT \ln \frac{a_f}{a_s}$

① 亲和力定义— 在标准状况下，染液中染料标准化学位和纤维上的染料标准化学位之差的负值，又称标准亲和力；单位：kJ/mol；

② 物理意义— 在标准状况下，1 mol 染料由染浴转移到纤维上所引起的染色体系自由能的变化。其大小标志着这种转移趋势的强弱。在一定的 T、P 条件下，亲和力为一定值，与其它因素无关。

3 直接性

概念— 染料舍染液而上染纤维的性质，通常用平衡上染百分率表示：

$$[D]_f/[D]_s \times 100\%$$

① 亲和力具有严格的热力学概念，在指定的纤维上，亲和力是 T、P 的函数，是染料的属性，与其它条件无关。

② 直接性表示在一定的条件下染料的上染性能，受到 T、P、浴比、pH、t、C 染、C 盐、助剂等多种因素的影响。

二 吸附等温线和其意义

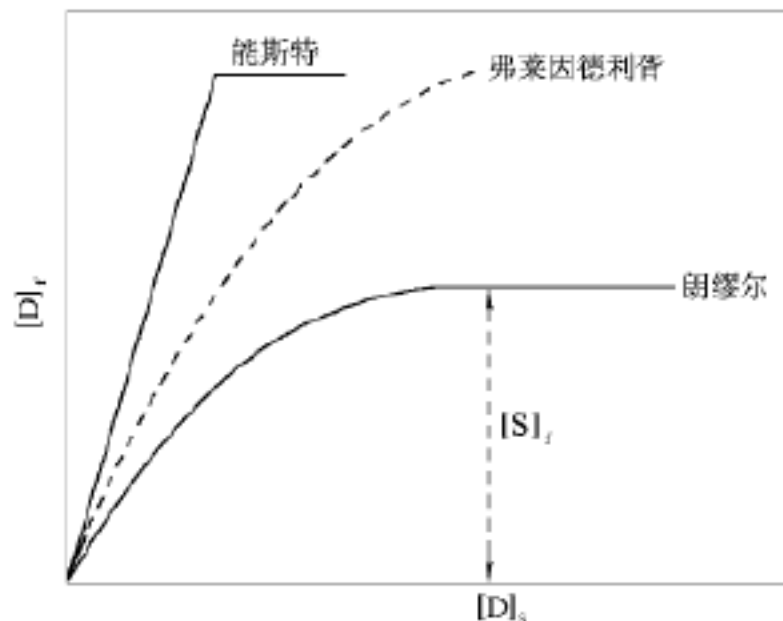
含义：在恒定温度下，上染达到平衡时，纤维上的染料浓度和染液中的染料浓度的关系线。

意义：

① 表示染色系统达到平衡时染料的分配情况，由此可以对其吸附性质进行分析，推测染料-纤维结合情况；

② 以染料吸附等温线为依据，对纤维上染料状态作一定假设以解决活度处理问题，从而进行亲和力等计算。

主要有三种形式：



1 能斯特（Nernst）吸附

① 吸附特点— 分配型吸附

② 数学表达式— $[D]_f = K[D]_s$

③ 特点—

a 视染料为溶质，纤维为溶剂；假设活度系数为 1；

b 染色时，染料受纤维内染料可和度的制约；

c 适用于…染色系统。

④ 亲和力计算公式— $-\Delta\mu^\circ = RT\ln[D]_f / [D]_s$

2 朗格缪尔吸附（Langmuir）

① 吸附特点— 单分子层定位吸附

② 数学表达式— 它属于一种系统的化学吸附，其数学表达式建立在三个假设基础上：

a. 吸附发生在固定染座上；

b. 单分子层吸附，吸附后互不干扰；

