

三嗪型活性染料的固色及 pH 值的控制

洪 志 贵

(黄石进出口商品检验局)

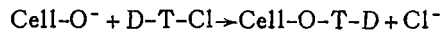
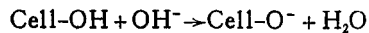
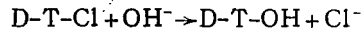
活性染料是能与纤维发生化学反应并以共价键结合的一类反应性染料,固色时,OH⁻离子的作用是使纤维素的羟基离子化,促使染料与纤维反应,同时中和染料与纤维反应所生成的酸,因此,固色液 pH 值的提高,有利于染料与纤维的反应。然而,与此同时,也不可避免地有一部分染料与水起水解反应,从而失去活性,不能与纤维反应,以至造成染料的利用效率差,固色效率低,加重后处理的负担,降低湿处理的牢度,所以,固色液 pH 值必须准确地、严格地加以控制。本文从染色物理化学的角度分析,三嗪型活性染料固色液的 pH 值计算符合下式:

$$\text{pH} = (1/2)\lg(D/K_1K_2) - \lg K_w$$

一、活性染料与纤维的反应机理

活性染料在染色的过程中,固着与水解是同时存在的一对矛盾,矛盾贯穿于整个染色过程的始终。三嗪型活性染料的水解实质上是一个亲核取代的反应过程,即三嗪环上的活性氯原子被亲核试剂 OH⁻ 离子所取代的过程。三嗪环上的 C-Cl 是一个极性的共价键,在亲核试剂 OH⁻ 离子的碰撞和攻击下,使 C-Cl 键裂解,氯原子以离子状态游离出来,从而形成新的共价键“C-OH”。从分子结构的理论来看,三嗪环具有和苯环一样的六环,具有芳香性,C-Cl 键上的 C 原子电子云密度有减少之趋势,活性能降低,容易被亲核剂碰撞裂解而被取代^[1]。同理,纤维素在 OH⁻ 离子的碰撞下,发生电离,使其羟基离子化,有释放电子的能力,然后,已离子化的纤维素直接受未水解染

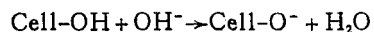
料的冲击,同时染料分子中的 C-Cl 键断开,从而发生亲核取代反应,形成染料—纤维键,这样就使电子从纤维的亲核官能团不断迁移到染料的分子上。也有人认为反应不是通过电离的纤维素进行的,但从量子力学观点看,电子经过过渡状态不断迁移是最为有利的。反应机理可用下列方程式表示:



在高温和强碱的条件下, X 型染料还有其它种类不同的生成物,然而,在极佳的染色条件下,大部分是活性基团上的一个氯原子与纤维反应,另一个氯原子并不与纤维素结合。其原因可能是由于一个氯原子被 Cell-O⁻ 取代所决定的,纤维素取代基是一个吸电子基团,可以看成间位定位基,对三嗪环产生电子的诱导效应,使三嗪环钝化,相比之下,在间位上具有较大的电子云密度。即另一个 C-Cl 键上的电子密度趋向增加,活化能升高,留下的 Cl 原子的活泼性降低,几乎丧失活性,从而较难被亲核试剂碰撞裂解所取代,这是其一;其二是因为水解产物形成内酰胺之故。:

二、pH 值对反应性的影响

1. pH 值对 [Cell-O⁻] 的影响



根据质量作用定律得:

$$\frac{[\text{Cell-O}^-]}{([\text{Cell-OH}] - [\text{Cell-O}^-])[\text{OH}^-]} = K_2$$

$$\therefore [\text{OH}^-] = K_w \cdot 10^{\text{pH}}$$

整理:
$$\frac{[\text{Cell-O}^-]}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_2[\text{Cell-OH}]}{1 + K_2K_w10^{\text{pH}}} \quad (1)$$

$$[\text{Cell-O}^-] = \frac{K_2[\text{Cell-OH}]K_w10^{\text{pH}}}{1 + K_2K_w10^{\text{pH}}} \quad (2)$$

式中: K_2 为平衡常数; K_w 为水的离子积; $[\text{Cell-OH}]$ 为纤维素葡萄糖残基的有效摩尔浓度。

20°C时, 棉纤维的葡萄糖残基的有效摩尔浓度 $C = 11.22\text{mol/l}$, $K_w = 6.87 \times 10^{-15}$, 电离常数 $K_{\text{H}} = 1.84 \times 10^{-14}$ [3], 则 $K_2 = K_{\text{H}}/K_w = 2.678$, 将数据分别代入(1)、(2)式得:

$$[\text{Cell-O}^-]/[\text{OH}^-] = 30.05/1 + 1.84 \times 10^{\text{pH}-14}$$

$$[\text{Cell-O}^-] = 2.08 \times 10^{\text{pH}-13}/1 + 1.84 \times 10^{\text{pH}-14}$$

由此两式作等温曲线如下: ($t = 20^\circ\text{C}$)

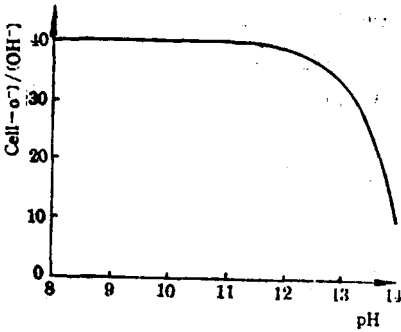


图 1 pH 值对 $[\text{Cell-O}^-]/[\text{OH}^-]$ 之比的影响

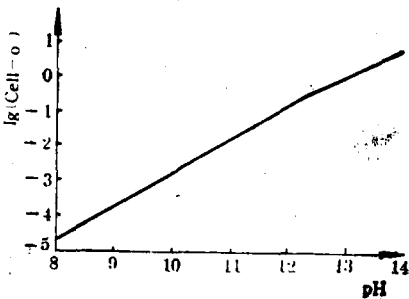


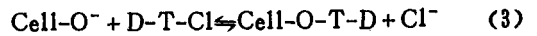
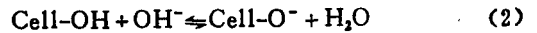
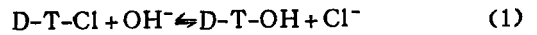
图 2 pH 值对 $[\text{Cell-O}^-]$ 浓度的影响

有人认为: 当 pH 值提升到 11 以上时, 因纤维素 O^- 离子增加, 而使纤维与染料的斥力变大, 从而使染料的固色率降低。上述推导和曲线表明, 斥力并非主要因素, 而是由它的平衡常数所决定的。染料与 Cell-O^- 键合和染料与 OH^- 离子水解是同时产生的平行反应。当 pH 值达到 11 以上时, $[\text{Cell-O}^-]/[\text{OH}^-]$ 比值下降。分子碰撞理论告诉我们, 其比值下

降, 即意味着染料与 Cell-O^- 离子的作用几率下降, 而与 OH^- 离子的作用几率上升, 不利于染料与纤维的化学键合, 而有利于染料的水解, 因此导致固色效率降低。

2. 最佳 pH 值的计算

实验证明, 活性染料的固着率是依赖于 pH 值的变化, 最大固色率是在一定的 pH 值范围之内, 活性染料的水解与纤维的化学键合是处于一个体系之中, 且同时作用, 相互制约。溶液中 $[\text{Cell-O}^-]$ 离子的浓度只与 pH 值有关, 而与是否已经和染料发生化学键合几乎无关, 这是因为当一部分 $[\text{Cell-O}^-]$ 和染料发生了化学键合后, 这时就会打破原来的化学平衡, 染浴中的 Cell-OH 便进一步离解, 在一定的 pH 值条件下 $[\text{Cell-O}^-]$ 离子浓度几乎是恒定的。



设: $[\text{D-T-Cl}] = D$, $[\text{OH}^-] = X$

$[\text{Cell-O-T-D}] = y$, $[\text{D-T-OH}] = Z$

$[\text{Cell-OH}] = C$

根据质量作用定律有:

$$\begin{cases} Z = \frac{K_1(D-y-Z)x}{y+Z} \\ [\text{Cell-O}^-] = \frac{K_2Cx}{1+K_2x} \\ y = \frac{K_3[\text{Cell-O}^-](D-y-Z)}{y+Z} \end{cases}$$

联立求解:

$$y = \frac{K_2K_3C}{2} \cdot \frac{x}{1+K_2x} \times \left\{ \sqrt{1 + \frac{4D(1+K_2x)}{K_2K_3Cx + K_1x(1+K_2x)}} - 1 \right.$$

上式的一阶导数为 0, 求出最大值的极值点即为 $[\text{OH}^-]$ 离子浓度的最佳值。(实际中存在这一最佳值, 数学证明略去。)

$$\frac{dy}{dx} = 0,$$

$$\frac{x(K_2K_3C + K_1 + K_1K_2x)}{K_2K_3C + K_1 - K_1K_2^2x^2} = \sqrt{\frac{D}{K_1K_2}}$$

由 2-1 讨论的 $[\text{Cell-O}^-]/[\text{OH}^-]$ 的比

值可知,最佳极值点发生在其比值下降点附近, ($K_2 = 2.678$, $x = [\text{OH}^-] = 10^{-3}$) 故 K_2x 相对于 1 可以忽略, 即 $K_2x \ll 1$, 则上式为

$$\frac{x[K_2K_3C + K_1(1 + K_2x)]}{K_2K_3C + K_1(1 - K_2^2x^2)} = \sqrt{\frac{D}{K_1K_2}}$$

$$x = \sqrt{\frac{D}{K_1K_2}}$$

即: $[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{D}{K_1K_2}} \quad \therefore [\text{OH}^-] = K_w 10^{\text{pH}}$

$$\therefore \text{pH} = \lg \frac{[\text{OH}^-]}{K_w} = \frac{1}{2} \lg \frac{D}{K_1K_2} - \lg K_w$$

式中: D 为染料在纤维上的摩尔浓度; K_1 为染料的水解平衡常数; K_2 为纤维素羟基离子化的平衡常数; K_w 为水的离子积。

三. 讨 论

1. 影响 pH 值的一些主要因素

(1) 染色深浅对 pH 值的影响, 因为染浅色时的染料用量小于染深色时的染料用量。从计算式可以看出, 染浅色时染液的 pH 值应小于染深色时染液的 pH 值。

(2) 温度对 pH 值的影响, 温度愈高, 平衡常数和 K_w 愈大, 则 pH 值要求愈低; 温度愈低, 平衡常数和 K_w 愈小, 则 pH 值要求愈高。

(3) 染料的活性对 pH 值的影响, 染料活性愈小, 则其平衡常数也应愈小, 故 pH 值要求愈高。

K 型活性染料的活性较之 X 型低, 其固色温度高于 X 型, 而实际中 pH 值的控制却高于 X 型, 这一事实与上述讨论并非矛盾。这是因为 K 型活性染料活性远远小于 X 型, 其反应速率很低, 为了提高生产效率, 用以提高固色温度和 pH 值来弥补它的不足, 所以固色时 K 型的碱剂用量较之 X 型大。

3. 理论与实践

假定染料的浓度为 0.01 mol/l, 固色温度为 25℃, (即 $K_w = 10^{-14}$, $K_2 = 2.678$) 最佳 pH 值为 10.5 左右, 由计算式不难导出其水解平衡常数为 10^4 以上, 在此条件下, 水解达到平

衡时, 由反应式算得有 99.8% 的染料作用, 几乎全部反应。见下表。

加纯碱后 染色时间	pH	占始染染料%		
		固着的	直接吸附	残留染浴
0	10.65	2.7	81.6	15.7
5'45"	10.6	36	51	13
12'30"	10.6	50	40	10
20'	10.59	60	33	7
30'	10.59	64	30	6
50'	10.58	69	27	4
80'	10.55	72	25	3
120'	10.48	72	25	3

2% 普施安黄 RS, 在 25℃、 Na_2SO_4 50g/l, 纯碱 5g/l, 染色 1 小时后测量的结果^[4]。

从表中可知, 固着达到平衡后, 未水解的染料继续与 OH 离子作用, pH 值继续下降, 水解仍然在进行, 从而可得出初步结论, 染料与纤维键合的平衡常数小于染料水解的平衡常数, 染料与纤维键合的反应速率远远大于水解速率。

四. 结 语

综上所述, 1. 三嗪型活性染料的水解和与纤维的键合均属于亲核取代反应; 2. X 型活性染料通常只有一个氯原子发生反应, 另一个表现稳定; 3. pH 值过高不利于染料在纤维上的固着, 其主要原因是由于 $[\text{Cell-O}^-]/[\text{OH}^-]$ 的比值下降所引起的; 4. 三嗪型活性染料在反应的过程中, 正反应速度远远大于逆反应速度, 染料与纤维键合的速率大于染料水解的速率, 染料水解的平衡常数大于染料与纤维键合的平衡常数。

固色过程是一个复杂的物理化学过程, 影响染料的水解因素除染料本身外, 主要和 pH、温度有关, 温度升高, 水解反应速度加快; 而在高温的同时加入碱剂, 由于 pH 值的提高, 水解反应速度将更为加快, 水解反应所生成的水解染料的数量也将增加^[6]。本文所导出的 pH 值计算式, 从中可以看出, 对于同一个染料, pH 值偏高, 温度就可以低些; pH 值偏

低，温度就要偏高些。欲得到最佳染色效果，在准确严格地控制 PH 值的前提下，还须做到，控制固色温度，控制固色速度，保证染料的有效浓度。

参 考 资 料

[1] 中国纺织工程学会编：《染整学术论文选

辑》，P.155~166，1963年。

[2] 天津纺织工学院：《染整工艺学》，第四章，1980年。

[3] R.H. Peters, «Textil Chemistry», P. 514.

[4] 上海科技出版社：《活性染料的染色机理及应用》，P56~57 1966年。

[5] 《印染》，1981, №5, P.19。