

染 色 化 學

黃 樂 德 譯

中 國 科 學 圖 書 儀 器 公 司

出 版

染色化學

The Chemistry of Dyeing

中國科學圖書儀器公司

出版

譯 者 序

這本小冊子是英國戴明(A.C. Cumming)主編的化學專論集(Monograph of Chemistry)中的第二種。原著早在1926年再版的，離開現在已經有了二十五年。在這段期間，化學在理論上和實用上都有飛速進展，因此這本小冊子的材料，未免稍嫌陳舊，不過在它最後所總結到的結論“染色過程是綜合性”的說法，在現在仍然是可以這樣看的。其次；這本書有一個特色，就是它敘述了染色理論的發展過程史。從最初提出的機械作用說，進為化學作用說，溶液說，隨着理論化學方面的發展，對膠體物理、表面現象等等的研究，針對舊學說在某些現象上所存在的矛盾，因此又提出了吸附作用說，電性作用說等新的理論來。舊的理論經過了事實的考驗，說不通了，便試代以新的理論，終於漸漸發展成為一個較完整的理論。這一來，它還說明了如何從實踐中去提煉歸納理論。第三；本書後面介紹了許多參考文獻，如果我們對染色化學的理論的原始材料要研究的話，可以容易查閱到。

原譯稿於1948年冬天譯成，承前國立暨南大學化學系主任朱子清師於百忙中看過一次。可是在反動派統治下，出版是絕端

困難的。解放後，在人民政府領導下，文化已有發展優良條件。爲使科學大衆化，免致讀者受文字工具的限制，因此翻譯出版科學書籍，是有價值而且有可能的，所以不揣淺陋，把舊譯稿重新作了修改出版。惟譯者限於學識，錯誤之處定屬不少，望國內先進同志予以批評指正！最後應感謝朱子清教授爲我看過譯稿。同時感謝中國科學圖書儀器公司熱心爲我出版！

黃樂德 一九五二、一、十。於泉州

序 言

我寫這本小書的主要目的，是在把這方面的研究工作，做一個簡明而有聯繫的介紹，尤其是有關最近三十年來，對染色作用性質研究的結果。為了使讀者對染色作用有一個概括的認識，一般關於染色和染色過程中的各種現象，書上都提到的，而且把它們的理論和解釋，儘可能地使它和理論化學上面所常看到的一般原理原則相符合。所以本書對讀者大致有一些幫助，使他們建立一種觀念，就是在實驗室中所遵循的各種原理原則，同樣地也可以適用到大規模的工業製造上。可是爲了要使對染色的原理有澈底的瞭解，則諸如各種織物纖維，染料等的性質的知識自然是應該具備的。所以在這本書中也稍爲提到。

本書寫的對象，不僅僅是學生們，同樣地我也企望它能獻給一般正熱心從事於染色工業上的實踐工作者，使他們在實際的工作中，能夠引起對理論方面研討的興趣！

伍德於丹第

再 版 序

自從初版問世以後，十幾年當中，有關染色作用的知識的研究，已經有很多新的進展，所以有改版的必要。在再版的書中，好像在第三章就添了不少新的材料，並且加以修正，使它和新的理論、觀點，儘可能的互相一致。

伍德於曼徹斯特

目 錄

	頁
結 論	1-2
第 一 章 織物纖維的化學組成和它的性質	3-9
第 二 章 染料和它的性質	10-25
第 三 章 染色作用的性質	26-74
參攷文獻	75-78
索 引	79-83

緒 論

“染色”一詞，我們認為是把各種物質，尤其是織物這一類的東西，使它們著色的意思。雖然經過搓揉洗滌也不會脫落，並且顏色必須均勻地分佈在被染物質的全部，而不僅是附着在物質的表面，像印畫上去的。

在有史記載以前，人類已經知道了染色的方法，並且似乎發源在東方。波冷（Pling）曾談到一世紀的時候，埃及所用的染色法。但比這個更早的，印度，中國，波斯這些地方都已經有了染色術了。所以染色方法必定是由東方，後來經過埃及而漸漸向西方傳播。可是直到十五世紀末葉，世界上第一所的染色公司才開始在倫敦出現。

在上一世紀中葉以前，所有用做染料的東西，都是天然的產品，並且大部份從植物的枝葉，根，莖，種子中採來的。大約在染色法演進的初期，所染的顏色都很容易褪色，甚至只是稍稍勝過玷污的狀態，到後來才發明比較耐久的著色方法，好像埃及人就常用明礬來達到這種目的。

一八五六年，人造染料初次製造成功，在染色工業上開了新紀元。從此以後，幾千種的人造染料，相繼製造成功，結果使天

然染料幾乎完全被淘汰。

極大部份的人造染料，使用起來都比天然染料來得方便可靠，並且供給了許許多多新的顏色，這種顏色在人造染料沒有發明以前，是沒有辦法得到的。

至於施染的物質，其中最重要的是各種衣用的布帛，被氈，窗簾，家具墊套這一類的東西，包括動物性或植物性的物質。這些物質的化學性質，以及對於染料和其他化學藥品的作用，都有很大的差別。加以染料本身在構造方面，性質方面，也有極大的不同。所以在沒有討論染色作用以前，從事探求織物和染料結合的性質以前，必須先對幾種重要的織物纖維和各種不同的染料的性質，具有深切的瞭解和認識的必要。

第 一 章

織物纖維的化學組成和它的性質

主要施染的織物纖維，不外是棉，亞麻，黃麻，毛和絲。通常我們把它分做兩大類，前面三種是植物性纖維，後面兩種是動物性纖維。爲了簡便起見，就把這兩類當中截然不同的地方，先來提一提。

在顯微鏡檢查下，它們看起來有很大的不同，毛纖維的構造最爲複雜，由三種不同的細胞組成的。相反的，絲可以說是沒有結構，這種纖維就是蠶的頭部的吐絲孔所擠出來的一根長長的雙性體。植物性纖維是由中空的細胞組織起來的。每個細胞的中央有一條細溝，棉纖維每根只包含一個細胞，亞麻和黃麻則由一羣的細胞組合起來。

至於纖維在化學性質上的差別更是重要，因爲纖維和染料的關係，大部份要依靠它們的化學性質來決定的。

棉 和 亞 麻

棉和亞麻的纖維的主要化學成份，是多醣類纖維素(Poly saccharide cellulose)，一般來說，表現的各種性質和纖維素都是一樣的。例如它們特有的反應；好像對濃的鹼類溶液的反應是和

它們的物理性質有關，而和它們的化學組成沒有關係。濃的強酸能引起它們的水解作用，使它們最後成為糊精（Dextrin）和葡萄糖（glucose）。即使是和很稀的酸性溶液接觸，如果讓它在纖維上蒸發到乾，也會引起纖維慢慢的分解。弱酸如醋酸（Acetic Acid）或蟻酸（Formic Acid）對棉及亞麻並沒有顯著的影響。又好像我們所熟悉的，單獨用濃硝酸或者和濃硫酸共同來處理纖維，會把它變成各種的硝化物。就是通常誤稱為“硝化纖維素”（nitro-cellulose）。這種性質便是我們現在應用來從棉或其他的纖維製造一種人造絲（詳見後述）的。從上面所說的結果，那麼在染棉或麻的時候，我們要很小心地避免使用含有相當分量強酸的染液（dye-bath）。不然，就使所用的酸量很少，當浸染以後，也要經過充分的洗滌，把布上遺留的酸份洗掉，以免因為乾的時候，酸慢慢濃縮而把染物的纖維破壞。

稀的鹼類溶液，對棉或亞麻，沒有顯著的作用，但是冷濃的氫氧化鉀或氫氧化鈉的溶液，對這類纖維，却有特殊的作用，本來棉纖維是扁圓、沒有光澤、拳曲起來的一條管帶狀的東西，帶的兩傍比較厚，中央形成一條細溝，但是經過鹼液處理以後，纖維就膨脹起來，成為一條圓筒形，由曲變直了。經過處理以後，帶中央的小溝實際上也沒有了，而且纖維變成半透明狀態。以後，對於有色物質的吸着能力也比較沒有處理過的天然纖維來得大。棉纖維的這種特性是麻薩（Mercer）首先發現的，就是現在用來製造絲光紗（Mercerised Cotton）的方法。

次氯酸鹽類的溶液，尤其是在溫熱的時候，會把棉或亞麻的纖維變成一種懷茲 (Witz) 叫它氧化纖維素 (Oxycellulose) 的東西，這種東西有顯著的酸性，因此對鹽基性染料 (Basic dyes) 的吸引力比天然纖維來得大。

黃 麻

黃麻，雖然對酸類的反應和棉或亞麻相同，但是在化學組成上則彼此不同。克羅斯 (Cross) 和比文 (Bevan)⁽¹²⁾ 曾經加以研究，把它們所含的成份叫做菩提樹醣 (bastose)。至於這種東西的組成究竟怎樣？我們可以從下面的結果推論出來。因為如果用鹼類處理菩提樹醣，可以得到纖維素和一些跟鞣質 (tannins) 有關的東西。據克羅斯和比文 (引用原論文) 研究的結果，以為菩提樹醣是一種木質纖維 (ligno-cellulose)，它可以看做是平常的纖維素和五碳醣纖維素 (Penta-Cellulose) 的複合物。這五碳醣纖維素含有醛基 (Aldehyde-group)，經過水解後可以得到呋喃醛 (furfural) 和另外一種性質與醌 (Quinone) 相似的東西，這東西經過氯化作用 (Chlorination) 再還原後可以得到三元酚類 (Trihydric-phenols) 的衍生物。由於上面所說的分解後可以得到那一些物質，可見黃麻纖維對於鹽基性染料的作用，應該和用鞣酸 (tannic Acid) 做媒染劑 (Mordant) 時的棉纖維的作用正好相同。

毛 纖 維

毛纖維和絲跟植物性纖維在化學組成上，是完全不同的。無論是在化學組成上或是結構上，可以說是一切織物纖維當中最複雜的。除碳、氫、氧三元素外，還有氮和硫兩元素，其中硫的含量很少，並且隨毛的品種的不同而變更。同時它好像並不全部都是構成纖維本身的成份，而是大部份成爲一種結合不牢的化合物而存在。因爲毛上的硫，大部份可以由鹼類的作用把它移去，而完全不影響到毛的本身。其餘不會被鹼類移去的份量，約佔毛總重量的 0.5%，這部份當然可能是真正組成毛纖維本質的成份。角質(Keratin)是用來表示毛纖維上所含的成份，它具有蛋白質(Protein)的性質，並且是和所有的蛋白質化合物一樣，呈兩性反應(amphoteric)的。用鹼性溶液處理，會起加水分解成爲比較簡單的東西；其中之一是角質酸(Lanuginic Acid)由茵披翁(Champion)⁽⁴¹⁾首先分離出來。以後又經過克尼希特(Kncht)和亞撥里雅(Appleyard)⁽³⁷⁾作了更充分的研究。把純淨毛纖維溶於相當濃厚的氫氧化鉍溶液中，通入二氧化碳，使鉍沈澱，濾去碳酸鉍的沈澱，在濾液中加入醋酸鉛，(Lead acetate)生成的沈澱便含了角質酸。洗滌後，把它浮懸在水中，用硫化氫把鉛離子變成硫化鉛的沈澱，最後把和硫化鉛分離的濾液蒸發濃縮，剩下黃濁的殘渣就是所謂角質酸了。克尼希特和亞撥里雅(引用原論文)發現這種物質，能起一般蛋白質的反應；含有硫的成份，

能溶於水，得到的溶液受熱不起膠凝作用 (Coagulation)，其他有關的性質，等到討論染色作用的理論的時候，再提出來研究。

角素中含有芳香系氨基 (Aromatic amino group) 可以由它對亞硝酸的反應表示出來；因為它和亞硝酸作用的結果，會產生重氮化合物 (Diazo-compound)，這種化合物又和通常一樣地，會跟苯酚 (Phenol) 起偶合作用 (Couple)。至於用稀硫酸或鹽酸處理毛纖維，則酸被吸收，而且有一部份吸收得很牢，這個事實，更進一步證明毛纖維具有鹽基性。

在毛的物理性質方面，酸對它的破壞力遠小於對植物性纖維。稀熱的強酸溶液，對毛的強度略有影響，如果是濃的強酸，却就會慢慢地破壞它。硝酸會使毛變成黃色，像對一般的蛋白質一樣。這就是因為它變成薑黃蛋白酸 (Xantho-proteic acid) 的緣故。

另一方面，鹼類對毛纖維的作用，遠比對棉或麻的作用來得利害。稀的鹼金屬氫氧化物的溶液，甚至在冷的時候，也會削弱纖維的強度。當加熱的時候，就慢慢地把它溶解。

絲

絲的化學性質，有一些地方，是和毛類相同，也是一種蛋白質，不過不像毛纖維含有硫的成份。絲主要的成份有兩種；一種是蠶絲膠 (Sericin)，另外一種是絲質 (Fibroin)。前面的一種約佔25%，有時候叫它做絲膠，它使絲纖維顯出粗澀生硬的感覺。在

沒有紡織以前，生絲要用肥皂水來洗滌，它的目的就是要將這層繭絲膠除掉，剩下的便是我們所熟悉的熟絲，熟絲只含絲質。絲質會起蛋白質一般的反應，水解後可以得到好幾種氨基酸 (Amino-acid) 的混合物，並且像角質一樣，含有芳香系的氨基。

絲對酸，鹼的作用和毛類一樣，不過它的反應比較不靈敏。無機酸的濃溶液，或是鹼金屬的氫氧化物的熱溶液，也會把它溶解掉。

人 造 絲

在上面所說的各種物質以外，還有幾種人造東西，現在也大量地用做紡織的原料。在這方面曾經有很多的努力和研究工作，希望用比較低廉的成本，來製造一些具有絲的性質的人造織物。

現在所通用的人造絲的製造方法有四種；(現在已經有很多的新方法，這四種方法已是歷史性的東西了——譯者註)不管那一種方法所用的原料，都是幾種纖維素。當中最大部份的人造絲製造法，是採用黏性絲法 (Viscose-process)，把漂白過的亞硫酸紙漿的纖維或棉花纖維，用 17.5% 的氫氧化鈉溶液處理，經過好幾個小時，這一個過程是使纖維脹裂。壓榨掉過剩的溶液，靜置一天到三天，在這段期間內，有很多的化學變化進行着。最後在密閉的容器內用二硫化碳處理，所謂黃酸鈉纖維素酯 (Sodium cellulose Xanthate) 就是這樣產生出來的。這產物便是工業上所謂粘性絲 (Viscose)，因為它的水溶液有高度粘性。把粘性

絲從噴射器的細孔噴射到一種凝結介質中，它通常是含有硫酸，硫酸鈉，有時候還加了一些有機物質像葡萄糖等的溶液，粘性絲就在這種介質裏面凝結成為絲線，可以拿來紡織了。

其他的製造方法，有：(1)銅氨法，是把纖維素的氨性氫氧化銅溶液從細孔中噴射到凝結介質裏邊，讓它凝結成為絲。(2)硝酸纖維素法，是用硝酸纖維素做原料，不過用這種方法製造出來的絲，要再經過脫硝酸基的手續，來減低它的可燃性。(3)醋酸纖維素法，是用醋酸纖維素做成的。

從上面所說的製造方法中，我們可以看到這類產物，在化學性上和棉相似的地方，比和絲相同的來得多。利給 (Saget) 和敘文 (Süvern) 曾提出天然絲含有 17% 的氮，而各種人造絲的含氮量，却在 0.25% 以下，它們主要的成份，都是纖維素。人造絲和化學藥品的反應，都跟棉花相像，而且大部份人造絲跟染料的作用，也和棉纖維相同，它們主要的差別，只有硝酸纖維素絲也可以用鹽基性染料直接染色。

至於用醋酸纖維素法製成的人造絲染色，特別困難，所以這類人造絲的染色，要用特別的方法來處理。

第二章

染料和它的性質

我們在緒論裏曾經說過，現在已經知道的人造色素有好幾千種，不過這裏並不把它們的結構，製造方法等等，作一番詳細的介紹，因為關於這方面的材料，讀者可以去參考凱因和蕭伯的著作合成染料(Cain and Thorpe: The synthetic dyestuffs)這一部書。

染料這類的東西，都是幾類的有機化合物。因此問題就在這兒，究竟一個化合物應該有什麼特殊的結構，才能成爲一種染料。懷特(Witt)認爲染料必定要含有一個或者幾個某種原子團，它們能夠決定染料的特性，叫它做發色團(Chromophore)，好像偶氮基(azo-group)-N=N-，對位醌基(para-quinone group) $\text{=}\langle\bigcirc\rangle\text{=}$ 等。凡含有發色團最簡單的化合物叫發色體(Chromogen)。如果以偶氮基來說，那麼偶氮苯(azo-benzene)便是它的發色體了。偶氮苯雖然有很深的顏色，却不是一種染料，不能用來施染織物。因為還有一種原子團叫做助色團(auxochrome-group)，一個化合物上面必定要含有它，才足以成爲染料。助色團供給它“成鹽”(salt forming)的性質，通常不是氨基(amino group)就是酚基(phenolic group)。所以可見凡是