

纖維染色學

汪輝雄 著

大學圖書供應社

纖維染色學

Principles of Fiber Dyeing

私立逢甲大學紡織工程研究所教授
美國新澤西理工學院化工博士
英國曼徹斯特大學紡織化學客座研究

汪輝雄 著

by

Huei-hsiung Wang, Dr. of Engrg.
Professor of Textile Chemistry
Graduate School of Textile Engrg.
Feng-Chia University

總代理 大學圖書公司

First Print

1982

所有著作權
印必究

中華民國七十一年九月初版

纖維染色學

著者：汪輝雄



發行所：台中市西屯路一段492巷69弄6號

總經銷：大學圖書供應社

地址：台中市逢甲路60號

電話：五二〇二七二

郵政劃撥：二三一二三號

印刷者：金玉堂彩色印刷廠

地址：台中市何厝東巷四十七弄二號

電話：(〇四二)五二五五〇・五二六二五八

精裝本：每冊基本定價伍元伍角整

序 言

在纖維的染色方面，由於近年來各種合成纖維的不斷問世，以及衆多染料的推出與發展，染色理論已有一完整的概念與認識。本書將就纖維的結構，染料的特性，以及它們彼此間的親和力等做深入淺出的探討。

本書前幾章主要為應用傳統熱力學與動力學的原理分析一般性染料的染着平衡及染色速率等問題；中間在第七、八章乃研究染料結構與纖維結構對染色性的影響；之後在第九章為探討最近發展的反應性染料的染色理論；最後幾章為討論若干染料如何在纖維內部產生化學變化，形成水不溶性色質的染色方法，其中如變染料的染色等。

本書值得一提的是在第四章作者乃採用染色機構的觀念來分類不同染料的染色系統。此分類法有別於傳統以纖維種類來分類的方法。採用此種分類法的優點為任何纖維—染料染色系統，若它歸屬於其中某染色機構，則其染色系統模型方程式將可適用。

本書大都在課餘之暇所編。因出書時間極為匆促，失誤之處必然繁多，尚望各位專家學者不吝指正，此乃本人之最大期望矣！

作者 汪 輝 雄 謹識

中華民國七十一年九月於台中逢甲大學

目 錄

第一章 纖維染色概論	1
第一節 纖維的染色歷程及其染色特性	1
第二節 染料的特性	2
第三節 纖維的結構	11
第四節 纖維與染料間的吸引力	22
第二章 染着平衡的測定及其吸附方程式	26
第一節 染着平衡的測定	26
第二節 染色平衡吸附方程式	30
第三章 染着平衡的熱力學	35
第一節 染料的親和力	36
第二節 染料的活性	39
第三節 染色平衡的電效應	44
第四節 染色熱與染色熵	46
第四章 纖維染着平衡模型及其染色機構	50
第一節 非離子性染料—各種纖維	51
第二節 陰離子性染料—無電荷性纖維	60
第三節 陰離子性染料—正電荷性纖維	73
第四節 陽離子性染料—負電荷性纖維	94

第五章	染料在纖維中的擴散	100
第一節	擴散係數的測定	100
第二節	擴散模型	108
第三節	擴散係數與染料濃度及親和力關係	114
第六章	染料在纖維中的染色速率	120
第一節	染色速率的表示法	120
第二節	染料的染色速率及其相容性	123
第三節	各種因素對染色速率的影響	131
第七章	染料結構對染色性的影響	139
第一節	纖維素染料	139
第二節	分散性染料	150
第三節	水溶性染料對非纖維素纖維的染色	153
第八章	纖維結構對染色性的影響	156
第一節	纖維結構	156
第二節	纖維的物理處理	164
第三節	纖維的化學改質	177
第四節	差色染色	181
第九章	反應性染料	196
第一節	反應性染料的概述	196
第二節	反應性染料的結構	197

第三節 纖維素的反應性染料	203
第四節 反應性基的反應機構	210
第五節 羊毛的反應性染料	229
第六節 尼龍的反應性染料	233
第十章 變染料染色	236
第一節 變染料的概述	236
第二節 變染料分散物的性質	240
第三節 變染料的還原	241
第四節 變染料對纖維素的吸附	254
第五節 變染料的氧化與皂洗	261
第十一章 偶氮、苯胺黑及硫化染料染色	265
第一節 偶氮染料	265
第二節 苯胺黑染料	275
第三節 硫化染料	277
第十二章 含金屬性染料	283
第一節 含金屬性染料的分子構造	283
第二節 纖維素的媒染染色	286
第三節 羊毛的媒染染色	287
第四節 尼龍的鉻媒染色	297
中英名詞對照索引	301

第一章 纖維染色概論

(Introduction in Dyeing of Fibers)

第一節 纖維染色的歷程及其染色特性

(History of Fiber Dyeing and Its Dyeing
Characteristics)

人類對耀眼醒目的五顏六色本能上就有偏愛，因此古埃及人遠在法老時代（Pharaohs）（約五千年前）已知使用一種碗豆科植物所淬取的汁液叫“藍靛”（indigo）對織物染色。我國在三皇五帝時（約三千年前）亦已知使用植物的根（茜草 alizarine），葉（木藍 indigo）以及花（紅花）等所含的色素對絲與麻染色。然而由於人們對這些天然染料的化學結構以及它何以能在染浴中被吸附，固著且不被洗除等未能充分了解，因此染色技藝歷數千年並無多大的進展，直至十八世紀六十年代，合成染料（synthetic dyes）之父 William H. Perkin 製成了第一種染料叫“Mauve”的淡紫色塩基性染料。爾後，連續有一連串新的染料出現，例如十九世紀八十年代最新的棉纖維反應性染料（reactive dye）等。合成染料給予紡織染色的進步真是一日千里；另外在纖維化學製造方面，自十九世紀廿年代的嫫綯（rayon）問世後，接著卅年代的聚醯胺纖維（polyamide fiber），四十年代的聚丙烯腈纖維（polyacrylonitrile）以及五十年代的聚酯纖維（polyester fiber）等的出現，使染料及纖維兩者間彼此相互激盪與發展，織物染色乃有一完整的進展。

因織物的染色須將染料固著於織物內部（不被洗除），因此染料

與織物兩者間須有良好的親和力 (affinity)。若織物與染料缺乏親和力，則織物將像海棉 (sponge) 一樣，它對染料只呈暫時的吸附。染料很容易被水洗除，此染色並未成功。由於染料的特性，纖維的結構以及兩者間的吸引力等對最後的染色效果都具重大的影響，因此對它們略做概要的說明。

第二節 染料的特性

(Characteristics of Dyes)

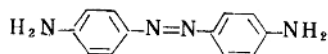
染料依其染色的特性可分為三大類：非離子性 (non-ionic)，離子性 (ionic) 以及反應性染料 (reactive dye) 等。

一、非離子性染料 (non-ionic dye)

非離子性染料，因本身在水中的溶解度很低，亦不解離，因此它主要染疏水性纖維 (hydrophobic fiber)，例如染聚酯纖維 (polyester fiber) 的分散性染料 (disperse dye)。分散性染料因首先用於染醋酸纖維故又名 醋酸染料。

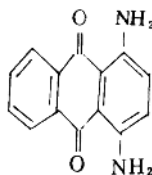
分散性染料依其化學構造可分為偶氮 (azo) 與蒽醌 (anthraquinone) 二系。因兩者皆無水溶性基，因此它的染色是以水為分散液 (dispersion medium) 而滲透，吸附及固著於纖維內部，其染著為對纖維的溶解現象 (solubilization)。代表性的分散性染料為

偶 氮 系



Celliton Fast Orange GR
(Disperse Orange 3)

蒽 醌 系



Celliton Fast Red Violet RN
(Disperse Violet 1)

二、離子性染料(ionic dye)

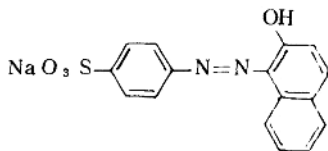
離子性染料，因本身在水中能解離為陰離子(anion)或陽離子(cation)，因此依染色時所帶離子的正負可分為陰離子性染料(anionic dye)及陽離子性染料(cationic dye)。陰離子性染料主要染帶陽離子性的聚醯胺(polyamide)、蛋白質以及中性的棉纖維；陽離子性染料主要染帶陰離子性的亞克力纖維(acrylic fiber)。

1 陰離子性染料(anionic dye)

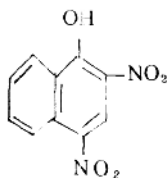
陰離子性染料包括染絹絲、羊毛及尼龍(nylon)等的酸性(acid dye)、酸性媒染(acid mordant)及金屬複合染料(metal-complex dye)以及染棉的直接(direct)、變(vat)、偶氮(azoic)及硫化染料(sulfur dye)等多種。

(a) 酸性染料(acid dye)

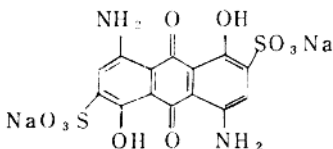
酸性染料在化學構造上大都帶有 $-OH$ ， $-COOH$ ， $-SO_3H$ 等酸性基團，因此它在水中能解離出酸基如 $-SO_3^-$ 的陰離子。因它通常在酸性浴中染色，故名酸性染料。代表性的酸性染料為



Orange 11
(Acid Orange 7)



Martius Yellow
(Acid Yellow 24)

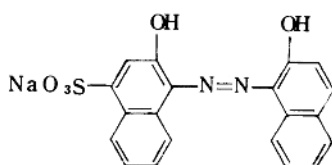


Alizarine Saphirol B

(Acid Blue 45)

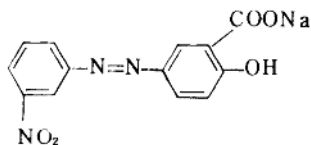
(b) 酸性媒染染料 (acid mordant dye)

酸性媒染染料為藉金屬媒染以增進染色堅牢度的染料。它本質與酸性染料相同，惟在偶氮基的 O 一位上有 OH 或水楊酸 (salicylic acid $C_6H_4(OH)COOH$) 型的構造，因此它容易與金屬離子形成金屬錯鹽。例如羊毛用酸性媒染染料染色後，再施以鉻酸鹽或其他鉻化合物的後處理，可增加其堅牢度。代表性的酸性媒染染料為



Eriochrome Blue Black B

(Mordant Black 3)



Alizarine Yellow 2G

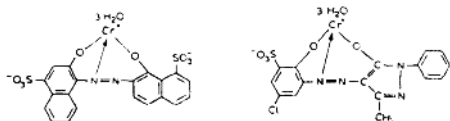
(Mordant Yellow 1)

(c) 金屬複合染料 (metal-complex dye)

金屬複合染料亦為酸性染料的一種，此染料由金屬原子與染料結合方式的不同，可分為下列二種。

(1) 1 : 1 型金屬複合染料 (1 : 1 metal-complex dye)

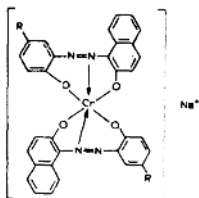
金屬與染料是以 1 : 1 的比率形成錯鹽，它通常在硫酸酸性浴中行一浴染色。



Palatine Fast Blue GGN Neolan Red R

(2) 1 : 2 型金屬複合染料 (1 : 2 metal-complex dye)

金屬與染料以 1 : 2 的比例形成錯鹽，它可在中性浴中染色。



Ingalan Brown Violet DL

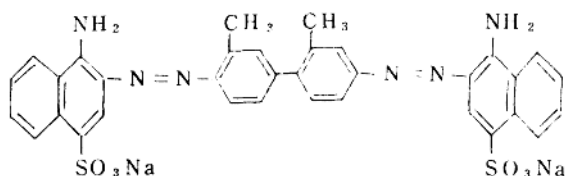
(d) 直接染料 (direct dye)

直接染料的化學結構是以偶氮 (azo) - N = N - 為主體的直鏈狀構造。因它同時具有酸性磺酸基 (sulfonic acid) 及塩基性 NH₂ 基故名直接染料。另外它主要染棉，故又稱直接棉染料 (direct cotton dye)。

直接染料可溶於水，在鹼性中可促進其溶解，但酸性則

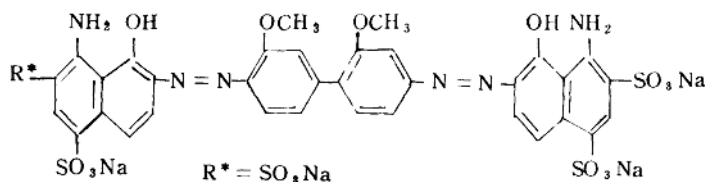
6 第一章 纖維染色概論

生沉澱，故它通常在非中性的弱鹼染浴中以氯化鈉（ NaCl ），硫酸鈉（ Na_2SO_4 ）等中性鹽為助劑進行染色。直接染料的染色堅牢度不佳，它通常須進行固色後處理。代表性的直接染料為



Benzopurpurine 4B

(Direct Red 2)

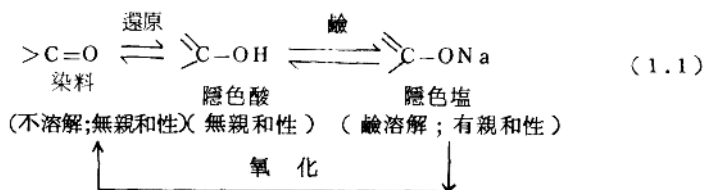


Benzo Bril. Blue 6BS

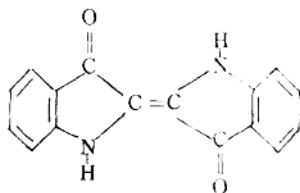
(Direct Blue 1)

(e) 變染料 (vat dye)

變染料主要為染棉的染料。它依化學構造有藍靛系（indigoid）與蒽醌系（anthraquinoid）兩類。兩者通常須經還原形成鹼可溶性的陰離子隱色鹽而染色。

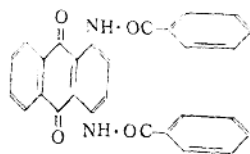


代表性的變染料爲



Indigo

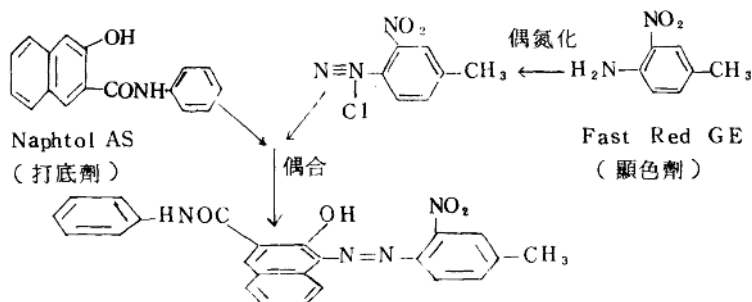
(Vat Blue 1)



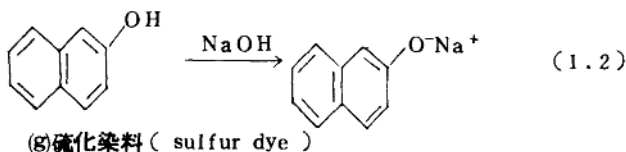
Indanthrene Red BK

(f) 偶氮染料 (azoic dye)

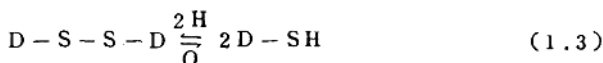
偶氮染料別於一般染料，它是以組成染料的“中間物”(intermediate) 經化學變化後在纖維內部直接合成不溶性染料分子。使用偶氮染料染色時，首先須將纖維浸入打底劑 (ground , coupling component) 奈酚 AS (naphtol AS) 中壓吸後，再以芳香族胺類 (amine) 的偶氮化顯色劑 (base , developer , diazo-component) 發色以形成不溶性的偶氮顏料。下面爲偶合的反應方程式：



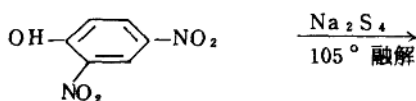
偶氮染料均不溶於水，因此它須在燒鹼溶液中形成可溶性陰離子而被纖維吸附。例如 β -奈酚在燒鹼液中形成水溶性鹽。



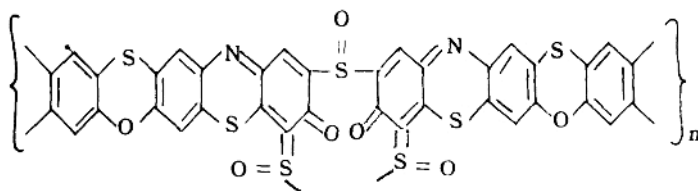
現代的硫化染料主要由芳香族有機化合物與多硫化鈉 ($\text{Na}_2\text{S}_2 \sim \text{Na}_2\text{S}_8$) 融解而製成。其化學構造多尚未確定，但分子中含有氮及硫，可以通式 $\text{R}-\text{S}-\text{S}-\text{R}'$ 表示之。硫化染料由於分子量巨大，它不溶於水，但可溶於還原性鹼液，普通多以硫化鈉 Na_2S 溶解而染色 (公式 (1.3))。



染色後置於空氣中再氧化或不溶性染料而發色。硫化染料一般染纖維素纖維。代表性的硫化染料為



2,4-二硝基酚



Sulfur Black T

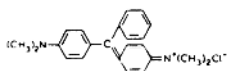
(C. I. Sulfur Black 1)

2 陽離子性染料 (cationic dye)

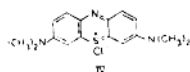
陽離子性染料主要為染亞克力纖維的塩基性染料以及染棉、羊毛、絹絲等的苯胺黑染料。

(a) 塩基性染料 (basic dye)

塩基性染料在化學構造上帶有 $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$ 等芳香族胺基類，它在水中解離為陽離子。塩基性染料可在中性或弱酸性浴中染動物纖維，特別常用於染生絲，惟對於毛、麻或棉的纖維素纖維，其染色堅牢度很差，日光堅牢度更劣。但對聚丙烯腈纖維，它的染色堅牢度却相當良好，故又種亞克力染料 (acrylic dye) 。代表性的塩基性染料為



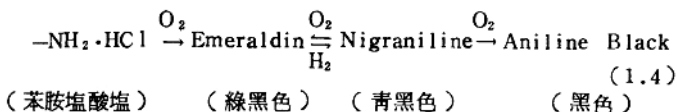
Malachite Green



Methylene Blue

(b) 苯胺黑染料 (aniline black dye)

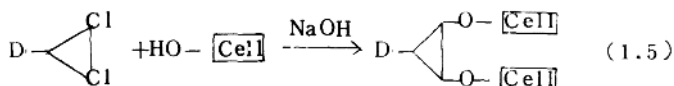
苯胺黑染料又稱氧化染料，因它是以氯酸塩 (KClO_3) 或重鉻酸塩 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 等氧化劑將苯胺塩酸塩 (aniline salt) 氧化，歷經種種氧化過程而得之的染料，即



苯胺黑如今尚用於棉纖維、羊毛、絹絲等的堅牢黑色染色。

3 反應性染料 (reactive dye)

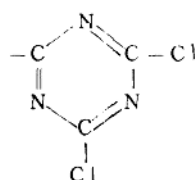
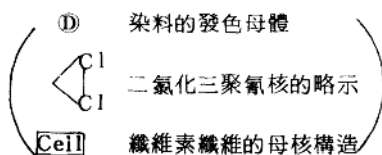
反應性染料為染料在化學構造上帶有能與纖維產生直接化學反應而形成化學鍵結合的染料，例如英國 I. C. I. 公司的 Procion 反應性染料，它帶有二氯化三聚氰核 (trichlorocyanurate)，因此它能與纖維素的 -OH 基起化學反應而結合，其反應式為



Procion 染料

纖維素纖維

染色物



二氯化三聚氰核

染料中的 Cl 在中性水溶液中，其與纖維素的作用相當緩慢，所以須將纖維浸於染料濃液中壓吸後，再通過弱鹼浴中，完成化學結合。反應性染料的反應性基除二氯化三聚氰外尚有多種，例如乙烯磺 (vinylsulfone) -SO₂-CH=CH₂ 等，它亦構成另一族重要的反應性染料。

反應性染料因直接與纖維產生直接的化學鍵結合，因此其堅牢度都甚良好，同時顏色也較為鮮艷。