

高等師範學校交流教材

工業化學

(第二冊)

北京師範大學化學系

王 璉 編



第十一章 纖維工業及染色

(纖維及染色, 造紙)

目 次

第一部分 纖維及染色

1. 纖維的性質

棉, 毛, 天然絲, 人造絲, 蘇, 耐綸, 玻璃絲。

2. 染料的性質

直接性染料, 媒染染料, 硫化染料, 醃染染料, 頭隱染料。

3. 染色方法

31 酸性染料的直接用法

32 鹽基性染料與單寧的用法

33 鹽基性染料的直接用法

34 加金屬媒染劑的用法

4. 染色設備

5. 染色法的進展

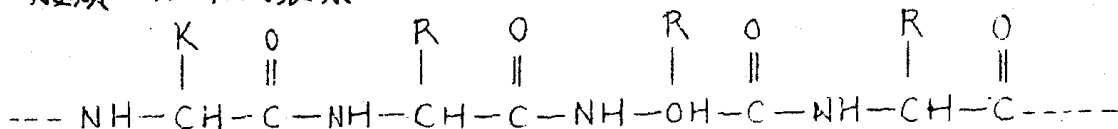
染 色

染色時, 应注意纖維的特性, 及染料的性質, 棉花幾乎是純纖維素, 對酸或鹼的抗腐性甚弱。絲與毛較耐酸鹼。有顯著酸性或鹼性的染料可以直接染絲和毛。使用染料前, 當先注意它是酸性或鹼性; 可溶性及不可溶性, 可还原性。各種纖維都需要選擇適當的染料, 以熟練的操作步驟, 才能染出顏色均勻、深淺合適的成品。這是需要長時間的整染經驗。

1. 纖維的性質

動物纖維中, 天然絲及毛都是蛋白質纖維, 它們是聚醯

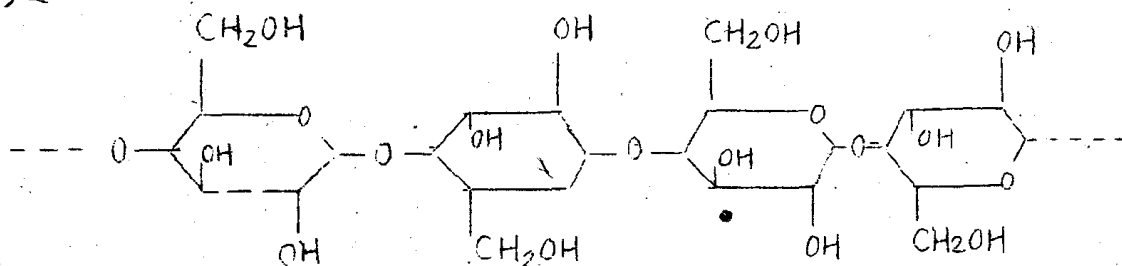
胺類。以下式表示



關於絲的構造，R及R'主要的成分是甲基(-CH₃)。羊毛的結構非常複雜，在結構式中R及R'代表多樣的α-氨基酸，如胱氨酸

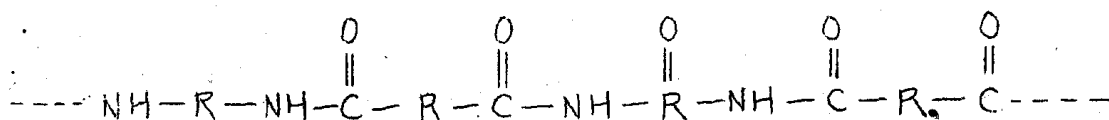
(Cystine)，穀氨酸 (glutamic acid)，組氨酸 (histidine)

等，植物纖維的棉麻，其化學成分聚己糖酐 (polyacetals) 都是



分子量很大的分子，形成堅強的纖維。

人造絲類中，黏膠法人造絲及銅氨法人造絲都是再生纖維。硝酸纖維及醋酸纖維是醋類。耐綸的結構與天然絲相近。耐綸的結構如下：



耐綸與天然絲不同的地方，天然絲是許多氨基酸組成的，耐綸是由胺基酸組成的，

1—1. 棉 (Cotton)

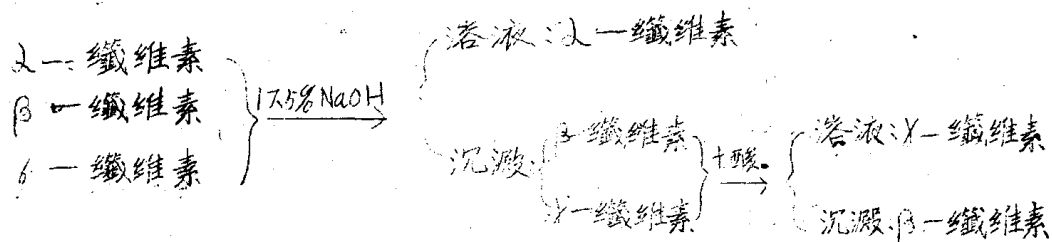
棉花纖維的構造，是由纖維顆粒鏈間用果膠 (pectin) 類為黏結劑貼合而成的。棉花的成分為

水

6.74 %

灰分	1.65
蛋白質	1.50
纖維素	83.71
不含氮的萃取物	5.79
脂(或蜡)	0.61

由棉籽殼上取下的長纖維，叫棉花；再取下很短的纖維，叫棉花，用於化學工業，研究纖維時，往往分為三種：叫 α -纖維素， β -纖維素及 γ -纖維素。棉花纖維的主要成分為 α -纖維素。在指定的條件下，可溶於17.5% NaOH 液中的，叫 α -纖維素，不溶於17.5% NaOH 液中的加酸沉澱的叫 β -纖維素。加酸仍不能沉澱的叫 γ -纖維素，如下表：



化學藥品對棉花的變化

棉花可以溶於濃硫酸。稀硫酸遇棉花生成水化纖維。纖維膨脹；棉花在冷稀的無機酸中沒有什麼變化。在室溫時，有機酸對棉花無反應，在高溫時浸過，則棉花的強度減低。稀燒鹼或石灰乳與棉花共煮時，若無過量空氣混入，並無變化。濃鹼可使棉花纖維膨脹，纖維壁變成圓柱形。

棉花 棉花纖維上去蜡時，用含氫氧離子(OH^-) 稀液來皂化，再用稀硫酸處理，並用燒鹼或純鹼及肥皂處理，稀鹼對纖維素沒有顯著變化，濃鹼易使纖維素氧化。用次氯酸鹽(ClO^-)。當漂白棉毛合織物，或棉絲合織物，則用 H_2O_2 ，絲光線是將棉紗在燒鹼液中。

浸入短時間後，伸張乾燥而得。線的表面呈現絲的光澤，並且易於染色。

1—2. 毛

動物毛髮的主要成分是角蛋白 (keratin)，它是一種雜的蛋白質，含硫高至 2—4%。毛類用於紡織工業。毛類不溶於稀無機酸。用棉毛交織的衣服，穿破後，可加稀硫酸或 HCl_3 溶渣，將植物纖維溶去，剩留毛類，加少量硫酸於毛時，則可增加對染料的靈敏性。硝酸遇到毛時，因生成脫氫酸 (Xanthoprotic acid)，稀燒鹼渣 (3% 或以下) 在煮沸溫度時，可將毛類破壞。濃燒鹼渣在低溫時，就可將毛破壞，毛在稀冷燒鹼渣浸放時間過長時，則毛的表面變質，且毛纖維收縮。由此可以解釋，為什麼用含鹼離碱太多的肥皂，不能用來洗毛，為什麼毛與肥皂共煮時，容易收縮。毛類有吸附許多金屬類的特性，這是應用媒染劑的主要作用。

毛中的長蛋白質鏈是橫連的 (cross linked)，由於酸基及碱基與短的胱氨酸 (cystine) 鏈間的結合而致。胱氨酸鏈易被碱質或蠶的幼虫蛹所分泌的液體所腐蝕。經處理後，得 變料毛。用短的烴鏈代替毛構造中的胱氨酸鏈，可以避免以上的毛病；變料毛的成本雖高，可是造紙機的毛氈。必需使用變料毛，經久而伸長，仍緊附烘缸上。

羊毛的構造與其他動物毛髮相似，長細胞中包含許多短細胞，大細胞皮有毛鱗包圍，由於粗糙的表面，所以可製毛氈。染毛時，染料溶液滲入短細胞，長細胞，毛鱗上也吸附些染料。

粗羊毛運入毛紡廠後，先除去羊毛上的污物，因羊毛脂所帶的塵埃，及羊身上排洩的可溶性鹽。先用溫水洗滌，經過滾輪，去水，再用肥皂水沖洗，去水，經過處理後，損失一部分

彈性，抗牽強度降低10%。近年來，漸改用有機溶劑，清理污物。因毛鱗中含有油，洗滌時，並不能洗去，所以毛有柔性。

用肥皂水洗羊毛後，放離心機內分去。用石油腦(naphtha)提出肥皂洗液中的羊毛脂，再行分餾，得純的羊毛，每1公噸羊毛，可以收得可溶性鉀鹽約140—200公斤。

雖然絲較毛不易染色，但絲、毛與棉花比較，是容易上色的。羊毛可以迅速吸附媒染劑，硫酸鋁，硫酸亞鐵，鉻矾及其他鹽。有種方法，叫媒染法，得到耐光的帶色物件。由於加媒染劑的先後，分為三種方法，第一，先媒染法；纖維上先吸附媒染劑，再行染色。第二，後媒染法；先染色，後吸附媒染劑。第三，同媒染法；不斷的同時於入媒染劑及染料。

1——3 天然絲

天然絲是我國很早的特產，以江蘇，浙江兩省為主要養蠶區。成立了養蠶學校，專門研究天然絲。產品以杭州的杭紡絲絲品為最好。

天然絲是由兩種成分組成的，一種是形成纖維的絲質(silkworm)及一種黏結劑，叫絲膠(sericin)。絲膠將絲纖維包着，很稀的碱不致損傷絲膠；用濃肥皂水可以脫膠，出售到市面上的絲，已經過脫膠手續。絲遇濃酸則損壞，稀酸可以迅速被絲吸收，熱燒碱可以溶解絲；比溶解毛的速度稍慢。絲可以吸附鉛鹽及鐵鹽，形成金屬的水化物或不溶性的碱式鹽；絲經四氯化錫(SnCl_4)處理，可以增加絲的重量，這種產品叫加重絲。一般情形，染料及絲的亲和力，較對毛的亲和力為小，即絲較毛不容易染色。

1——4 人造絲

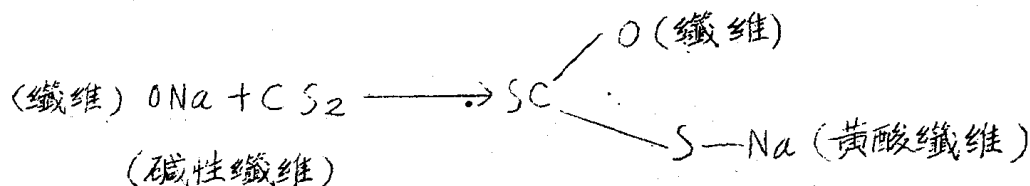
人造絲有數種，黏法人造絲，及銅氨法人造絲的主要成

分為纖維素，其棉花性質相似，多使用染棉的染料，染醋酸纖維人造絲多用不溶於水的染料，配成懸浮液使用。先以氨基化合物浸過，再經重氯化。

人造絲（黏液法）

黏液法是現在應用最廣的，此法所用的主要原料有紙漿，或棉花，二硫化碳，硫酸，燒鹼，葡萄糖，氨，硫酸鎂，純鹼，亞硫酸鈉，明礬，硫酸銻及大量其他藥品。

當鹼性纖維與二硫化碳作用時，則生成一種不安定化合物，叫做黃酸纖維是黃色固體，分子式可書為



黃酸纖維溶於稀鹼，此黏膠溶液與酸作用，則沉澱出來再生纖維。

纖維的來源

此法所用纖維為木材紙漿，其中 α 纖維素的含量為 88 — 92%。

鹼性纖維素

小心選擇紙漿，以備浸漬，把紙漿放在浸槽中，然後裝滿在 10 — 15°C 的溫度下，用濃度為 17 — 18% 燒鹼，浸 2 — 4 小時。經浸濾機，壓去多餘的燒鹼液，所得的纖維片叫做鹼性纖維，壓出的廢液，經過透析器，將燒鹼收回再用，把軟的鹼性纖維用撕碎機切碎，在全過程中，須保持 18° — 20°C，然後把碎片放入銅罐，送進放置池 48 — 72 小時，纖維起分子構造的变化，究竟發生什麼化學变化，還未研究清楚。

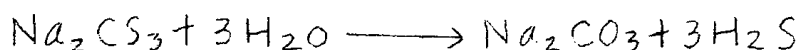
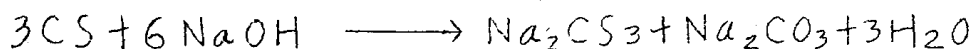
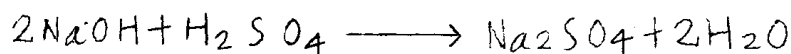
黃酸鹽

碱性纖維於放置數日後，可放反應器中進行黃酸化，在此操作中，碱性纖維亦成黃酸纖維，在管理溫度下，用二硫化碳處理數小時，纖維的顏色從白漸黃而橙，此時黃酸化已完成藉真空泵抽去二硫化碳氣，把黃酸放入黏液混合機中。

紡液製法：於放入黃酸鹽前，此溶解槽須充滿稀燒碱，黃酸鹽溶於燒碱液，結果所得的黏膠液約含 7.25% 的纖維，6.5% 的燒碱，為棕綠色，若不加去光劑，則此溶液可用紡光亮的絲製暗或半暗絲，須加鈦白，(TiO₂) 其顆粒的大小平均為 0.56 μ，去光劑亦成絲的成分，不能磨去或洗去。因鈦白的曲折率大於再生纖維的曲折率，故有去光作用，然後把黏液過濾，除去夾雜物，及不溶纖維，最後放在完成池，保持 16°C 放置數日，除去一切空氣泡。

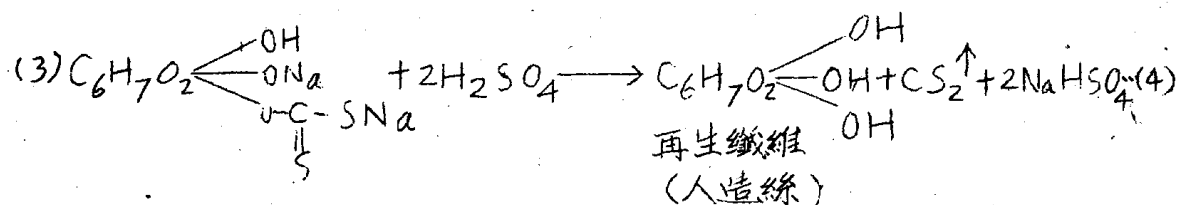
黏液的紡織及凝固

在此操作中，使纖維液變成織物纖維，用泵將膠黏液送至噴絲器，其中有許多小孔，此噴口浸入凝固液中，凝固液為 40°——45°C 的溫水，含有 8——10% 硫酸，13.5——20% 芒硝，約 1% 硫酸鋅，4——10% 葡萄糖所配成的，而黏液則含 7% 纖維，6.5% 苛性鈉，黏液進入凝固液，即行凝固，浴中的酸與黏液中的燒碱反應生成芒硝：

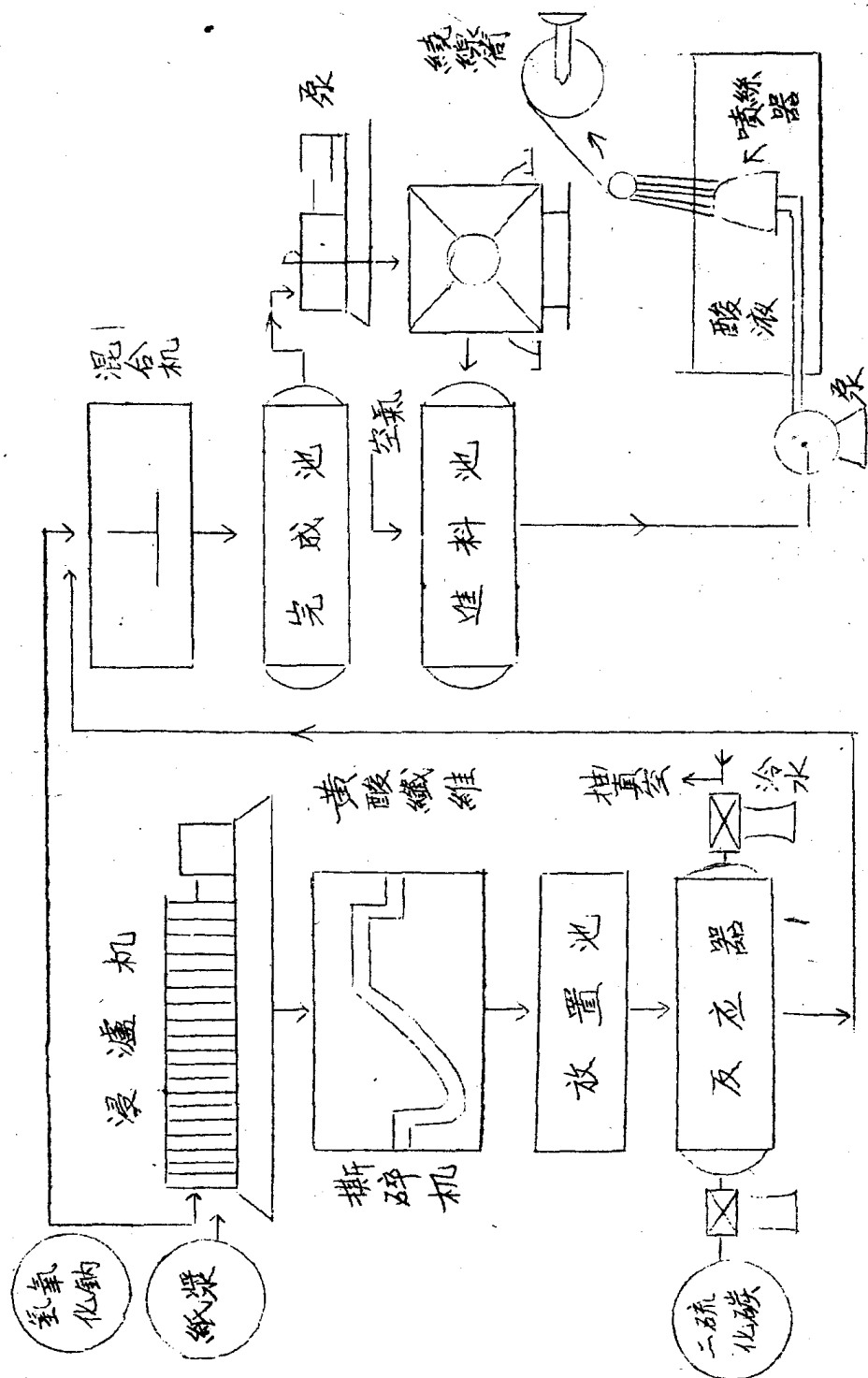


另外一部份硫黃留於纖維中，藉循環至一收集箱，絲過此溶液的速度為每分鐘 70——100 公尺，將人造絲纏在繞絲筒上。

蘇聯人造纖維科學研究所的工程師們重，И. 拉夫羅申，



人造絲 (黏膠法)



1——5 麻

由亞麻 (flax) 的桿上取得亞麻，產於湖南及四川，用亞麻織成的布叫夏布。將亞麻桿上除去其他物質，取下純亞麻的方法叫浸解 (retting)，操作時，將亞麻桿浸入污水水中，藉發酵法，使膠質與亞麻分離。

亞麻纖維是由一束細胞組成的，名別亞麻纖維的大小與棉花纖維相似，亞麻纖維有一種內部黏結劑，叫果膠酸鈣 (Calcium pectate)，形成一大長的纖維，由亞麻桿製取纖維時，特別小心，將脂及纖維的黏結劑去掉，不可移去內部黏結劑。如經稀酸處理，水洗，亞麻纖維的漂白方法，與漂棉相似，常用次氯酸鹽 (ClO^-) 為漂白劑。若用臭筆時，心面經 NH_4OH 處理。

1——6 耐綸 (Nylon)

在化學構造上比較，耐綸與天然絲更為接近，且有絲的光澤。耐綸的抗牽強度較羊毛，天然絲，人造絲，及棉花為大，常用醋酸鹽染料 (acetate colors) 染耐綸，也可用染絲的染料。

1——7 玻璃纖維

用真正玻璃的無機化學成份，可製成棕色，可以耐火，用作隔電體，隔熱體，銀幕。過濾酸鹼的過濾介質。

2. 染料的性質

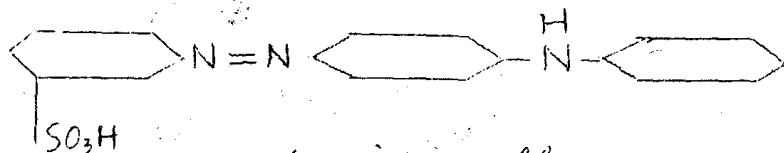
從前就用天然染料，如靛藍、茜草等，近年來，人造染料日益增添。根據染色專家的習慣，染料可分為直接染料 (Substantive dyes) 用於染棉，鹽基性染料，酸性染料，重氮顯隱染料 (diazotized developed dyes)，硫化染

料，醃染料 (vat dyes) 等。

2 — 1 直接性染料

酸性染料

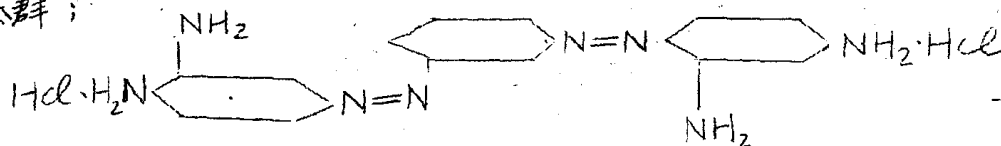
先是酸性，多為偶氮體的磺酸鹽，或鹽基性染料的磺酸衍生物，但酸性染料並不包括染棉用的直接性染料，如



Metanil yellow,

鹽基性染料

鹽基性染料是有机鹽基的鹽酸鹽、硫酸鹽、或草酸鹽。如染皮棕 (俾斯麥棕)，為鹽基性重氮的鹽酸鹽，基中含有四個氨基群：



Bismarck Brown

如常見的孔雀綠 (malachite green)，及甲基藍 (methylene blue) 都是鹽基性染料。

染棉的直接性染料

如對二氨基聯苯 ($\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$, benzidine) 及其他鹽基的鈉鹽，其中含有磺基 (SO_3H) 及羧酸 (COOH)，這些鈉鹽對棉花直接有亲和力，在中性或稍帶碱性溶液中應用，如剛果紅 (Congo red) 及光亮黃 (brilliant yellow)。

染毛及絲的直接染料

酸性染料可以直接用於毛及絲，往往製成鈉鹽出售，應用時，在染池中加入硫酸或醋酸呈酸性，於是形成游离染料， SO_3H 及 COOH 根可以游离，易被動物纖維迅速吸附。

碱性染料可以直接染毛及紙，不必加入媒染劑。若用染棉時，先加單寧酸，吐酒石或其他媒染劑。

2 —— 2 媒染劑染料

棉先經媒染劑處理，再行染色。茲基性染料用作棉的間接染料，先用單寧 (*tannin*) 為媒染劑處理，然後再染色。或用重金屬鹽溶液處理，再放氫氧化鋁中浸過，則纖維上附着重金屬的氫氧化物，再行染色時，則染料與金屬氫氧化物形成不溶於水的，穩定的，帶色的金屬化合物，叫做沉澱色質，(*lake*)。茜草素 (*algarina*) 是常用的染料，因使用不同的媒染劑，可以得到各種不同的顏色，如用鋁鹽或錫鹽時，染得紅色，用鈣鹽得紅棕色，用鐵鹽得黑黑色。用鉻鹽，得紫色。

2 —— 3 硫化染料

硫化染料多用以染棉；染色時，加入硫化碱 (Na_2S) 溶液，將硫化染料還原為可溶性化合物，將棉浸入後，然後懸掛空氣中氧化，又在棉纖維上再生成不溶性硫化染料，常用的如硫化青，硫化藍。

2 —— 4 藍染染料

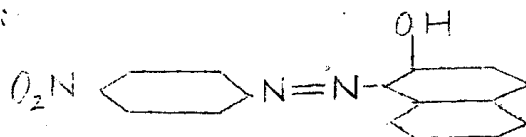
藍染染料與硫化染料相似，多用於染棉，亦不溶於水。染色前，用保險粉 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) 還原，加碱變成可溶性物，懸掛空氣中，氧化而成不溶性的染料。如常用的靛藍 (*indigo*) 陰丹士林 (*indanthrene*)。

可溶性藍染染料，如 *indigo solv*，是還原藍染染料的硫酸鹽酯的，鉀鹽或鈉鹽 (*salts of the sulphuric acid ester of reduced vat dyes*) 在中性及碱性溶液中相當安定。印染纖維上時，用酸及亞硝酸鈉 (NaNO_2) 處理。水解後，變成原來的藍染染料，這種可溶性藍染染料容易使

用，且可染動物纖維：

2 —— 5 顯隱染料

先用染料半成品處理棉花，再經一合另一染料半成品的染池，則偶氮化後，得到染料。如常用的正紅 (Para red)。先將棉在浸入 β-萘酚 (β-naphthal) 其燒碱溶液中，乾後再浸入氮化的對硝基苯胺 (diazotized paranitraniline) 的冰冷溶液中，於是在棉布上得到正紅的顏色，正紅的結構式如下：



3. 染色方法

染料用量的計算法

染色時，說到用染料的百分數，是指染料佔乾纖維重量的百分數，並不是指染料的水溶液濃度。染淺色時用 1%，較重的顏色時，用 2，3，5，或 8%，往往加入芒硝 ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)，減低染料在水中的溶解度。

混料 (mixing to type)

染料時，每批往往用 500 公斤。很難使兩批的染色結果完全一致。所以必需將數批染液混勻使用，顏色的稍微差別，不是普通人可以分別出來的，必得有長久經驗的人，才可管理這步工作。

3 —— 1 酸性染料的直接用法

絲 酸性染料的鈉鹽溶於染缸中，放入絲，再加足量的稀硫酸或醋酸，使染液稍帶酸性，用冷液或溫液染色。常用的染料有曙紅 (Eosine)，桃紅 (Fuchsin)，茜素紅 (Rhodamine)。

羊毛 先溶酸性染料的鹽於染缸，加入 2-4% 的硫酸或醋酸。得到游离的染料，溫至昇至 40-50°C，放入洗淨的毛線，加入毛重 10-30% 的芒硝，慢慢通入直接蒸汽，加熱至沸；於是染

料附於毛上。所用染料與染絲用的酸性染料相似。

棉 棉在染以前，先用燒碱或純碱煮過；再經漂白，當染淺色時，更應注意漂白過程。每100公斤約用2——5公斤的染料，用少量冷水將固体染料浸成稀漿，再加少許熱水，攪拌均勻，加水，放入染缸，若將染料直接放入熱水中，往往染料結成小粒，不易沖稀成均勻的染液。然後放入芒硝，或食鹽，硼砂，磷酸鈉，磺酸鈉，放入棉布，加熱至沸。保持相當時間；加鹽類的目的，在減低染料的落鮮度。將棉布提出，水洗，烘乾。常用的染料中，往往含有 *stilbene benzidine* 及 *primuline* 群，如太陽黃 (*Sun yellow*)，亮黃 (*Bright yellow*) *primuline Red*，剛果紅，直接綠 B (*Direct Green B*) 等。

許多染料遇鈣鹽及鎂鹽時，發生沉澱，所以染色時，使用軟水為宜。

3——2 鹽基性染料與單寧的用法

用鹽基性染料染棉時，先將棉放單寧的熱溶液中，再放吐酒石 (*tartar emetic*) 溫液中，用單寧酸銻 (*antimony tartrate*) 時更佳，然後放鹽基性染料缸中染色。

若在放入媒染劑缸以前，先用土耳其紅油 (*Turkey red oil*) 浸過，則染出的織物更為均勻，且柔軟，所用土耳其紅油的濃度，為10克/公升水，或較低的濃度。此法可以用於所有的染棉法。

3——3 鹽基性染料的直接用法

用鹽基性染料染毛或絲時，不必加單寧，因毛及絲的分子構造中含有酸群。先將鹽基性染料溶於水，將溫度昇至50°C。放入浸濕的毛或絲。慢慢將溫度升高；半小時後，才熱至沸點，吃染完畢，水洗，烘乾。常用的鹽基酸染料有，憶成紅，孔雀綠，番紅精 (*Safranin*)，奧黃 (*Auramine*)，番薔紅，甲基藍，*Rosaniline*，*mauve*，它是第一個合成

的鹽基性染料，結晶紫（洋紫，*Crystal violet*），染皮棕。

3 ——— 4. 加金屬媒染劑的用法

絨與羊毛可使有些金屬鹽分離，如放在硫酸鋁液中煮後，分解鹽的鹼性部分沉於纖維上，加酒石酸氫鉀，可以延遲沉積的速度，然後放在染缸中，染棉時，用媒染法及茜草素的方法，已漸被氫染染料代替。加金屬媒染劑的染料，如 (1) 左旋染料，有茜草素 (*alizarine*) *alizarine Maroon*，紫色精 (*purpurin*)，異紫色精 [$C_{14}H_5O_2(OH)_3$ *Anthrapurpurin*] 蒽藍 (*Anthracene blue*)。

(2) 天然染料，有蘇木，染兰色及黑色，*Cochineal*，染紅色。*Quercitron*，染黃色。

為着生成沉澱色質時，染料的分子構造中，常含有兩個 (OH) 群，以隣位存在，或一個 (OH) 群；在隣位上連一個下邊列舉的基如 $COOH$ ， NO ， $N=N$ ， NH

氫染染料，硫化染料。

氫染染料在使用前，加保險粉及鹼，使其還原，使用硫化染料前，加硫化鹼還原；然後浸過，在空氣中氧化。染後有時經紅矾鈉 ($Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$) 及醋酸處理；用肥皂水洗過。

4. 染色設備

酸性的染缸在木桶，或抗酸合金容器中操作，如 *Mancal* 及 *Allegheing* 合金。它的优点是，欲染他種顏色時，可用鉄，鋼，不銹鋼。

常用的染色機，將棉紗放於一軸上，經已於染料的缸中；紗繞於他端的另一軸上；這種方法叫福蘭克林法，

印染

印花布是用銅滾上刻上花紋，印在布上而成的，有下列三種方法 (1) 直接印染：已刻色紋的銅滾上，蘸上稠厚的染料溶液（用白明膠，澱粉，糊精為稠厚劑），直接印在布上的，例如印染棉花時，用鹽基性染料與草酸，醋酸與稠厚劑 (thickener) 調合均勻，藉銅滾印在布上，經過內通空氣的烘缸，烘再經洗滌，有時經吐酒石處理，增其耐性。

(2) 存染法：我國小城市及鄉間多採用此法，將白布印成兰底白花的花布。先用白粉漿塗在布上，放染缸中染色後，塗白漿處染不上染料，將白漿刷去，水洗，曬乾或烘乾。得兰底白花的花布。

(3) 去色染法：

先將面上完全染色，然後再印刷上一層藥品；蒸布時，可使染料氧化或還原，將印刷部分的顏色除去，水洗，乾燥。

常用的脫色料有氯化亞錫 (SnCl_2)，鋅粉及燒碱，亞硫酸鈉 (NaHSO_3)，保險粉 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)，雕白粉 (Rongalite) 等使用時，混合一種脛性物質，避免脫色料的蔓延。鹽基性染料行脫色時，用葡萄糖，燒碱及一種脫色料，調成糊狀使用。

以上三種方法，對各種纖維都可使用。媒染染料可用第一種操作，染料與媒染劑，配成冷的混合物，並沒有顯著的反應，加稠厚劑使用，經蒸布時，則染料與媒染劑發生變化，形成沉澱色質於纖維上。

印染時，刻蝕的銅滾上，經刮刀塗上糊狀染漿，布匹連續通過；有時經過15個銅滾，可以套印許多細微的花紋。

5. 染色法的進展

5—1. 濕潤劑 (wetting agents)