

可溶性还原染料印染法

水佑人 董亨榮 編

紡織工業出版社

內 容 簡 介

本書系根据苏联及其他国家的資料結合我国具体生产情况編写而成。內容系統地闡述了可溶性还原染料在織物上的印染工艺技术及应用方法。

全書分为二篇，第一篇为可溶性还原染料的化学，第二篇为工艺应用方法。內容以工艺应用技术为主，同时对有关的重要印染工艺理論以及实际工艺問題，如亲和力的新的概念、染料化学結構与色泽以及染色物牢度等等，均有必要說明。

本書詳細地叙述了可溶性还原染料工艺应用方法，特別着重介紹了我国目前常用工艺方法及各項先进經驗，对各个常用染料的工艺特性，也分別作单独解釋，并在書末附有常用染料性能表解，以便工艺上参考。

本書可供印染工业工作人員及紡織工业学校师生参考。

参考文献

1. “Отделка” сборник рефератов. ЦНИХБН. 1951—1955.
2. Осипова Р.С.: Теория и Практика Крашения Хлопчатобумажный Изделий Кубовыми Красителями. 1946.
3. Ф. И. Садов и др.: Химическая Технология Волокнистых Материалов. 1953.
4. Ф. И. Садов: Действие Света и Атмосферный условий на Хлопчатобумажные Ткани. 1945.
5. А. Е. Порай-Копиц: Избранные Труды. Изд АН СССР. 1949.
6. Application of Vat Dyestuff AATCC Monography.
7. T. Vickerstaff: The Physical Chemistry of Dyeing, 2nd ed. 1954.
8. K. Venkataraman: The Chemistry of Synthetic Dyes Vol. 1~2, 1952.
9. Louis Diserens: The Chemical Technology of Dyeing and Printing, 1951.
10. Durand and Huguenin: Padding and Printing in Indigosols. 1947.
11. The Photochemistry in Relation to Textile Symposium S. D. C. 1949.
12. 苏联应用化学杂志 (Журнал Прикладной Химии).
13. 苏联纺织工业杂志 (Текстильная Промышленность).
14. 英国染化学会会誌 (Journal of The Society of Dyer and Colorist).
15. 美国染化学会会誌 (American Dyestuff Reporter, AATCC).
16. 法拉第学会誌“化学” (Transaction and Discussion of Faraday Society).

可溶性还原染料印染法

水佑人 董亨荣 編

伍頤柱 史以恕 郭焯民 校

紡織工業出版社

可溶性还原染料印染法

水佑人 董亨荣 編

伍頤柱等校

*

紡織工业出版社出版

(北京东长安街纺织工业部内)

北京市书刊出版业营业登记证出字第16号

北京五十年代印刷厂印刷·新华书店发行

*

787×1092 1/25 开本·11 11/25 印张·238千字

1959年11月初版

1959年11月北京第1次印刷·印数1~2500

定价(10)1.60元

目 录

緒論

第一篇 可溶性还原染料的化学 (9)

第一章 可溶性还原染料概論 (9)

第一节 可溶性还原染料与还原染料 (9)

一、可溶性还原染料的生成及应用概況 (9)

二、可溶性还原染料与还原染料应用比較 (11)

三、可溶性还原染料的命名原則 (13)

第二节 可溶性还原染料一般特征 (15)

一、物理特性 (15)

二、应用范围 (16)

三、堅牢度的一般情况 (18)

四、工艺应用的一般情况 (19)

第三节 可溶性还原染料染色性能 (22)

一、可溶性还原染料亲和力 (22)

二、上染率及扩散率 (37)

三、助剂的应用 (43)

第二章 可溶性还原染料的化学特性 (46)

第一节 可溶性还原染料的制备 (46)

一、制备原理 (46)

二、蒽醌素 O 的制备 (49)

三、一般可溶性还原染料及蒽醌素 IBC 之制备 (50)

第二节 化学结构与色泽 (51)

一、色泽产生的原因 (52)

二、染料的化学構造与色泽的关系 (59)

三、可溶性还原染料的颜色 (64)

第三节 堅牢度的一般特性 (67)

一、坚牢度的涵义	(67)
二、可溶性还原染料的日光牢度与脱色性	(69)
三、水洗、摩擦及其他牢度	(74)
四、坚牢度的测定	(81)
第四节 稳定度及其他	(82)
一、可溶性还原染料的稳定度	(82)
二、稳定度及氧化特性	(85)
第三章 可溶性还原染料各論	(90)
第一节 溶靛素染料	(90)
第二节 溶蒽素染料	(103)
第二篇 可溶性还原染料的工艺应用	(119)
第四章 可溶性还原染料的显色	(119)
第一节 显色及显色方法	(119)
一、显色方法分类	(119)
二、显色剂	(120)
三、显色方法的选择	(129)
第二节 酸浴显色法	(130)
一、亚硝酸钠显色法	(131)
二、铬酸显色法	(134)
三、铁盐显色法	(136)
第三节 汽蒸显色法	(137)
一、氯酸钠-硫氰酸铵法	(137)
二、氯酸钠-二乙基酒石酸酯法	(140)
三、氯酸铵法	(141)
四、氯酸铝法	(142)
第四节 氯胺显色法	(144)
一、打底显色法	(144)
二、一浴显色法	(147)
三、工艺方法比较	(150)

第五节 其他显色法	(151)
一、硫酸铜显色法	(151)
二、硝酸铁汽蒸法	(152)
三、醋酸—氨水法	(153)
第五章 染色	(155)
第一节 染色机械	(155)
一、染色机械的特点及发展趋势	(155)
二、常用可溶性还原染料轧染机	(156)
三、染色机械选择	(160)
第二节 棉及粘胶纤维染色	(161)
一、棉织物的染色	(161)
二、浅色府绸及条府绸染色	(170)
三、粘胶丝及粘胶短纤维的染色	(176)
第三节 丝、羊毛及交織物染色	(179)
一、丝織物染色	(179)
二、毛織物染色	(181)
三、交織物染色	(183)
第六章 直接印花	(184)
第一节 直接印花	(184)
一、印花糊料	(184)
二、工艺方法及实例	(196)
三、粘胶纖維印花	(209)
四、直接印花中的疵病及防止	(210)
第二节 可溶性还原染料与其他染料共同印花	(212)
一、与稳定不溶性偶氮染料共同印花	(212)
二、与苯胺黑染料共同印花	(218)
三、与显色基共同印花	(220)
四、与其他染料共同印花	(221)
第三节 混合印花及套印	(223)

一、混合印花	(223)
二、套色印花	(225)
第四节 絲、羊毛及交織物印花	(228)
一、絲織物印花	(228)
二、毛織物印花	(230)
三、交織物印花	(232)
第七章 防染印花及拔染印花	(234)
第一节 防染及防染劑	(234)
一、防染原理	(234)
二、可溶性还原染料防染性能	(235)
三、防染劑及其選擇	(236)
第二节 防染印花	(241)
一、防白	(241)
二、用还原染料做著色防染	(246)
三、用不溶性偶氮染料做著色防染	(250)
四、用穩定不溶性偶氮染料做著色防染	(251)
第三节 可溶性还原染料防染安安藍、苯胺黑及其他染料	(256)
一、可溶性还原染料防染安安藍	(256)
二、可溶性还原染料防染苯胺黑	(263)
三、可溶性还原染料防染不溶性偶氮染料及还原染料	(265)
第四节 交叉防染	(268)
一、可溶性还原染料—重氮胺酚(或重氮色酚)染料交叉防染	(263)
二、可溶性还原染料—还原染料交叉防染	(270)
三、可溶性还原染料—不溶性偶氮染料交叉防染	(270)
第五节 拔染印花	(271)

一、可溶性还原染料地色拔染.....	(271)
二、可溶性还原染料拔染还原染料.....	(272)
三、可溶性还原染料拔染不溶性偶氮染料地色.....	(273)
附录.....	(274)
参考文献.....	(287)

緒 論

用人造染料染色在十八世紀中叶——1856 年才开始，到二十世紀初，人們已可从千百种染料中自由选择所需的染料来进行染色。二十世紀科学技术发展的特征之一，就是要求工艺过程簡易化，迅速提高生产率。这样机械化，自动化就成为发展方向。另一方面，人們对于各类工业产品的质量也随着生产的发展而提出了新的要求，人們要求生产坚固、耐久、适合各項用途的产品。在这一形势下，化学家，紡織化学家和染料化学家对自己也提出了新任务，要求采用方便的、色光鮮艳的而且堅牢的新染料和新工艺方法。

应当指出，在本世紀 20 年代可溶性还原染料（溶靛素及溶蒽素染料），这一类族染料的制成，給印染工艺带来了巨大的方便，由于可溶性还原染料系由还原染料經还原成隱色体再酯化而成，在应用时不需再經碱液还原，可直接溶解，經酸及氧化剂处理而显色。大大簡化染色时的操作，同时因其系由还原染料制成，經水解、氧化显色后，同样具有还原染料的优良的堅牢性能。由于不經还原、重氧化等过程，色光鮮艳度大大增加。另外更因已轉成隱色体硫酸酯，染色匀染性也大大增加，在还原染料应用中經常产生的不匀不透現象，得到彻底解决，如此使印染工艺有了新的发展。

染料化学及有机合成发展的結果，近二十年来，前后相繼制成一系列可溶性还原染料，从而形成一个独特的类族而广泛应用在印染工艺中，特別在化学纖維染色中，因其具有优异的匀染性而被大量应用。作为一个类族來說，可溶性还原染料不但应用方便，不同于其他类族的染料，而且还以其堅牢和鮮艳等特点著称。并且由于近年紡織化学发展的結果，使可溶性还原染料在工艺应用理論上有了巨大进展。不論显色、染色亲和力或光脆損等正确的概念和机理，均已相繼建立，使有可能作比較系統的叙述，本書将对这些問題分別論述。

第一篇 可溶性还原染料的化学

第一章 可溶性还原染料概論

第一节 可溶性还原染料与还原染料

一、可溶性还原染料的生成及应用概况

可溶性还原染料是由还原染料衍生而来的，系将还原染料經还原及硫酸酯化而成的隱色体硫酸酯，可直接溶解于水，所以不像还原染料必須經烧碱与保险粉还原后才能溶解于水。虽然可溶性还原染料是还原染料的隱色体，但它的分子結構具有硫酸酯根，故不会在空气中自行氧化，它对棉纖維同样具有亲和力，但其亲和力与还原染料相比要小得多。因此，把可溶性还原染料直接用溫水溶解，就可进行染色。在染色时，因可溶性还原染料亲和力較小，比还原染料容易控制，不会有上染不勻和发生条花、白芯等外觀疵病，也不会造成摩擦牢度不高的缺点。因其氧化后，又回复成还原染料，所以染在織物上，同样具有还原染料所持有的优点，日光、水洗、耐汗、耐磨牢度等性能均較优良。

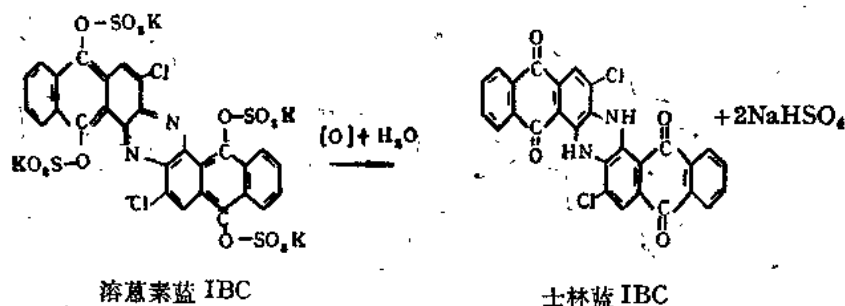
可溶性还原染料（还原染料的隱色体硫酸酯）氧化后回复成还原染料的过程，在一般情况下是不会自行发生的，必須通过酸浴，使染料結構上的硫酸酯根水解掉，然后再經氧化剂处理，才能氧化发色。所以在染色时，織物經染色后，使其通过酸性氧化浴，以达水解、氧化的目的，一般即称之为显色。

由于可溶性还原染料在織物內渗透性很好，在染色时仅須軋染、透风，即可氧化发色。在印花时，亦仅須烘干，显色，不必經汽蒸工序。因此它在印染工艺中应用非常广泛，尤其在篩框印花中，应用特別广泛。

可溶性还原染料在染色和印花时，因其不須用烧碱和保险粉还原，故适于染羊毛和絲織物，如羊毛和絲織物在浅色或鮮艳色泽的印染过

程中，如欲达到坚牢不褪色，则采用还原染料为最理想，但用还原染料在工艺过程中须用强烈的烧碱，絨或羊毛織物就易于产生水解脆損。所以除了在偶然的情况外，羊毛或絨織物是很少应用还原染料的。可溶性还原染料一方面在印染过程中不须用烧碱，另一方面又对羊毛和絨有直接亲和力，因此它是一种很理想的染羊毛和絨織物的染料。

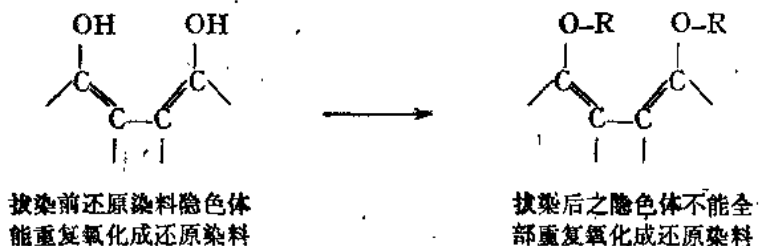
可溶性还原染料在印染过程中所起的化学作用，除染料以水溶后即可染色外，主要是隱色体硫酸酯的水解及氧化，如以溶絨素 IBC 为例，其反应方程式即为：



在氧化过程中所采用的氧化剂有很多，如亚硝酸鈉、鉻黃等等，由于氧化剂的不同，印染工艺中的显色方法也不同，因而又可分成各种显色法，如汽蒸法，不蒸法等，其中不蒸法又可分为亚硝酸鈉法和紅矾法等。但不論以何种方法显色，从其作用过程来说，还是按上述方程式不变，仅說明其反应中的氧的来源而已。

如所週知，还原染料的隱色体暴露在空气中非常不穩定，易于氧化，但成为隱色体的硫酸酯后，穩定度大大提高。利用这种方法来穩定还原染料隱色体，远在 1908 年应用咬白剂 O 和 W 来做还原染料的助拔剂时已经开始，在应用这种方法拔染时，其作用原理也是使还原染料經雕白粉还原后，再与咬白剂 O 或 W 生成加成化合物，使隱色体上的羥基变为醚基，使分子构造上的正电性大大降低，不再会在

織物上氧化成还原染料，如再經水洗，皂煮即被去除而成拔染。其作用方式如下：



从上式可以看到，用这种方法拔染还原染料，已经是可溶性还原染料的初阶。但由于生成的隱色体醚类化合物仅能溶解于碱性溶液，而且不能全部可逆地氧化成原来的染料，所以可溶性还原染料便采用硫酸酯的稳定法来克服这缺点。

市售可溶性还原染料，除隱色体硫酸酯外，一般尚含有純碱，多元酚类物质，以使染料不受空气中碳酸气(CO_2)的影响，因之其成分一般較低，但也有成分較高註明为特高浓染料者。

綜上所述，可溶性还原染料，在棉布印染中，浅色采用得最广，所得色泽特別鮮艳，比还原染料艳亮得多，牢度也好。若与不溶性偶氮染料共同直接印花，利用可溶性还原染料的浅色及后者之深色，則可組成色譜完全，堅牢度优良的花布。同时因可溶性还原染料亲和力較低，且由还原染料加工而得，成本較高，故在深浓色泽中很少采用。

在絲及毛織物印染中，如欲得堅牢不褪色的浅色，則宜采用可溶性还原染料。

二、可溶性还原染料与还原染料应用比較

可溶性还原染料在应用时，不必經過保险粉及烧碱还原，这样大大地簡化了操作及工艺过程，更重要的是可以避免还原染料在印染过程中易于产生的下列四项缺点：

(一) 过度还原 还原染料还原时，如温度和还原剂用量控制得

不好，就会发生过度还原的现象，促使染料的颜色变暗，亲和力低落，更严重的会发生染液败坏（俗称坏汤子）。这种现象的发生，通常是由于还原剂—保险粉的浓度过高；还原或染色时温度过高等原因而造成。所以在隐色体轧染时，由于温度及浓度较高特别易于产生过度还原。

过度还原现象并不是所有还原染料都会发生，一般从染料的化学结构中可以充分估计出来：（1）凡是结构上具有卤素原子团，则过度还原而致造成脱卤反应，如士林蓝 GCDN 在染色时温度超过 $65 \sim 70^{\circ}\text{C}$ ，即易过度还原而脱氯。（2）结构上具有四个羰基（ >C=O ），正常还原仅须还原二个羰基，当过度还原时则使四个羰基全部还原。这主要是指蓝蒽酮类染料，如士林蓝 RSN 等等，在高温染色或染色时保险粉用量过多时，常会发生。

因之，在还原染料染色过程中，还原剂用量和还原温度必须严格掌握。在印花工艺中，还原染料在印花后必须经蒸汽还原着色，在汽蒸时，部分易于过度还原之染料如士林蓝 GCDN 等，其色光就不易控制，致使印花布之色泽灰暗，浅淡难看。而在应用可溶性染料溶蒽素蓝 IBC 时，因其已成隐色体硫酸酯，故不须汽蒸还原，没有过度还原之弊，所以在溶蒽素 IBC 直接印花时色泽十分鲜艳，这是还原染料直接印花所不能比拟的。

（二）水解反应 还原染料中许多黄色和棕色染料在染色时，一定要采用冷法（丙法，或乙法，IK 或 IW），且染液内烧碱浓度也宜降低，如果温度太高，烧碱浓度过高，则就会使色泽浅淡难看。这种弊病的发生，主要是当温度较高时，染料在浓碱液中其分子结构发生水解，亲和力及色泽消失所致。同样，在印花时，如烧碱用量较多也易于产生这弊病。

还原染料水解的情况在染料分子结构中具有苯酰胺基团（ $-\text{NH}-\text{CO}-\text{<六边形>}$ ）时，易于在高温碱液作用下发生水解反应，使酰胺键（ $-\text{NH}-\text{CO}-$ ）分解而失去染料性能。但可溶性还原染料，就不会造成这种毛病，例如溶蒽素黄 V。

(三) 分子轉位 有些还原染料在还原和染色条件控制不良时, 染料隱色体的结构会发生变化, 会从酚式①轉变成醌式②, 例如:



如此, 使染料分子构造发生变更 (共軛双鍵也因之而不通), 染料分子对纖維的亲合力消失, 色泽也就改变。还原染料染色时, 烧碱用量不足, 浓度太低时容易发生这种現象, 例如, 用士林藍 RSN 类染料染色时便易于发生。

(四) 分子重結晶 部分还原染料隱色体的溶解度及分散度較小, 很容易在放置过程中呈結晶析出, 使色泽变浅。特別在染色温度突然低落及印花过程中色浆放置時間較长时, 这种現象甚易发生, 从而造成花色不鮮, 給色量低, 以及印花上疵病如刀疵, 拖浆等等。但在可溶性还原染料中, 除个别溶解度較小的染料外, 一般只要溶解良好, 很少发生这种現象, 即使偶而发生, 也易于发现, 而不若还原染料因染液深浓而不易发现。

除了上述四种缺点外, 某些还原染料虽然較少发生上述缺点, 但在印花工艺中; 由于色浆及蒸化着色等等原因, 所得色泽經常不够理想, 远不如可溶性还原染料, 例如, 士林粉紅 R 是常用的还原染料, 但在直接印花中做淺地色时, 色光經常呆鈍, 不易获得鮮艳之色光, 但应用溶靛素粉紅 IR 时, 則可获得十分艳亮之粉紅。因此, 很多工厂在印制淺地色花布时, 常用溶靛素粉紅 IR 代士林粉紅 R。

三、可溶性还原染料的命名原則

可溶性还原染料的名称, 通常根据染料化学結構的不同, 可分为

- phenolic form ● quinonoid form

两大类，即溶蒽素及溶靛素二种。假使染料系由蒽醌类还原染料组成，则通称为“溶蒽素”染料。同样，由靛族或硫靛族还原染料组成时，则通称为“溶靛素”染料。在这种命名法中，“蒽”和“靛”即表示染料结构中的母体类族，而“溶素”的涵义即表示可以溶解。例如溶蒽素蓝 IBC，即说明乃由蒽醌类还原染料士林蓝 BC 所制成，溶靛素粉红 IR，即表示系由硫靛族还原染料士林粉红 R 所制成等等，其中名字冠称后所称之色泽，并不是指可溶性还原染料的粉末色泽，而是说明当染料氧化显色成还原染料后的原来的色泽，如溶蒽素蓝 IBC 并不是蓝色粉末，而是黄色粉末，氧化以后才是蓝色。在商业名称上则无论是溶蒽素或溶靛素都称之为“印地科素”^①或“恩台素”^②，这是由于染料厂商的冠称不同而已，各厂均有自己冠称（见附录）。苏联在可溶性还原染料的命名上与上述原则相同，但“溶蒽素”称为“Кубозоль”，而“溶靛素”称为“Индигозоль”，意即溶性还原染料及溶性靛族还原染料。

可溶性还原染料冠称后所附之符号，第一个拉丁字母代表染料母体的坚牢度，例如“I”代表具有“士林”类牢度“A”，“H”代表列入“亚士林”类牢度，“O”指由靛蓝衍生而得等等。除这些字母“I, A, H, O”以外，其余字母一若其他染料之命名，“R”表示红光，“B”及“G”分别表示蓝光及黄光等等。而这些字母所表示的色光，则都是与原来还原染料母体的名字相同的。所以士林粉红 R 制成的可溶性还原染料就被称为溶靛素粉红 IR，意即指出这种染料是属于硫靛族的还原染料，牢度可列入士林类，色光带红(R)。反过来，从可溶性还原染料也可以看出其原来的还原染料是什么。例如溶靛素橙 HR，其原来的还原染料为亚士林橙 R。根据上述命名原则，基本上可以了解各种染料名字的意义。除了极少数的染料，只有可溶性还原染料而没有相对应的还原染料出售外，一般均有相对应的还原染料。没有对应还原染料的染料，是由于某些还原染料不易制成隐色体硫酸酯，而以其他配合物的隐色

① Indigosol 瑞士度伦厂 (Duland and Huguenin) 出品。 ② Anthrasol, IG 出品。