

不溶性偶氮染料 的棉布印染法

董 亭 榮 永 佑 人 編 譯

紡 織 工 業 出 版 社

不溶性偶氮染料的棉布印染法

董 亨 榮 水 佑 人 編譯
伍 頤 柱 審校

紡 織 工 業 出 版 社

(維213
技 84)

不溶性偶氮染料的棉布印染法

編 譯	董 亨 榮	水 佑 人
審 校	伍 頤	柱
北京市書刊出版業營業許可證出字第16號		
出 版	紡 織 工 業 出 版 社	
北京東長安街紡織工業部內		
印 刷	上 海 市 印 刷 三 廠	
發 行	新 華 書 店	

開本: $787 \times 1092 \frac{1}{25}$

印張: $10 \frac{23}{25}$

字數: 175,000

印數: 0001~2,400

1956年4月初版第一次印刷 定價: (9)二元二角五分

目 錄

序	(7)
緒 論	(9)
第一章 打底劑及打底	(13)
第一節 打底劑(偶合劑)的化學構造及其分類	(14)
I. β -萘酚類打底劑	(15)
II. 納夫妥AS類打底劑	(18)
III. 綠色、棕色及黑色打底劑	(22)
IV. 黃色打底劑	(24)
V. 其它類打底劑	(26)
第二節 打底液的配製	(26)
I. 打底劑的溶解	(26)
II. 打底液的組成	(28)
III. 工藝因素與正確配合打底液	(35)
第三節 打底液的穩定性	(36)
I. 產生混濁的原因	(37)
II. 打底液的穩定法	(37)
第四節 打底劑的親和力	(39)
I. 各種打底劑的親和力	(41)
II. 影響親和力的各項因素	(43)
第二章 顯色基及其重氮化	(45)
第一節 顯色基的化學構造及其種類	(46)
I. 黃色顯色基	(46)
II. 橙色顯色基	(47)

■. 紅色顯色基.....	(48)
IV. 棗紅、醬紅及紫醬色顯色基.....	(50)
V. 紫色及藍色顯色基.....	(51)
VI. 棕色及黑色顯色基.....	(54)
第二節 顯色基的重氮化及其操作	(55)
I. 顯色基的重氮化.....	(55)
II. 顯色基重氮化反應的分類.....	(60)
■. 重氮化合物的性質.....	(62)
IV. 重氮化反應的操作控制.....	(69)
第三節 顯色鹽及其應用	(71)
I. 顯色鹽的種類及其製備法.....	(72)
II. 顯色鹽的應用.....	(74)
第三章 不溶性偶氮染料染色	(77)
第一節 打底工程.....	(77)
I. 打底設備.....	(77)
II. 打底操作.....	(78)
■. 工藝討論.....	(80)
IV. 工作上的注意點.....	(82)
第二節 顯色工程.....	(83)
I. 顯色設備.....	(83)
II. 顯色操作.....	(85)
■. 工藝討論.....	(89)
IV. 操作上的注意點.....	(97)
第三節 安安藍染色	(98)
I. 安安藍的染色要點及其染色方法的分類.....	(98)
II. 中性或弱碱性顯色法.....	(101)
■. 醋酸純碱顯色法.....	(105)

IV. 汽蒸顯色法	(105)
第四節 染後處理	(109)
I. 工藝過程	(109)
II. 汽蒸、酸洗及碱洗	(110)
III. 水洗、皂煮	(111)
IV. 各項堅牢度與後處理關係	(111)
第四章 不溶性偶氮染料印花	(113)
第一節 直接印花	(114)
I. 工藝過程及其分類	(114)
II. 印花用原糊	(115)
III. 顯色基印花	(120)
IV. 打底劑印花	(130)
V. 打底劑亞硝酸鈉混合印花法	(133)
第二節 防染印花	(135)
I. 防染方法分類	(135)
II. 防染劑的種類及選擇	(137)
III. 一般防染印花	(140)
IV. 凡拉明防染印花	(146)
V. 前後處理	(152)
VI. 防染印花工作的注意點	(156)
第三節 拔染印花	(158)
I. 拔染印花工藝過程及其原理	(158)
II. 拔染劑及助拔劑的選擇	(160)
III. 拔白印花(底色拔染)	(166)
IV. 着色拔染	(169)
V. 前後處理及疵病的糾正與預防	(174)
第五章 穩定不溶性偶氮染料	(178)

第一節 穩定不溶性偶氮染料的分類及其應用	(178)
第二節 重氮酚(拉披達)類染料	(180)
I. 重氮酚類染料的組成	(180)
II. 製造方法	(184)
III. 工藝應用	(185)
第三節 重氮胺酚(拉披吐勤)類染料	(189)
I. 重氮胺酚類染料的組成	(189)
II. 工藝應用	(194)
第四節 重氮磺酸酚(拉披達坐兒)類染料	(198)
I. 重氮磺酸酚類染料的組成	(198)
II. 製造方法	(199)
III. 工藝應用	(200)
第五節 暫溶性酚胺(尼握古東)類染料	(201)
I. 暫溶性酚胺類染料的組成	(201)
II. 工藝應用	(203)
第六節 其它各種穩定不溶性偶氮染料	(204)
I. 硝胺顯色基與打底劑混合染料	(204)
II. 高度擴散狀顯色基與打底劑混合物	(206)
附 錄	(207)

序

“我國第一個五年建設計劃的基本任務是：集中主要力量發展重工業，建立國家工業化和國防現代化的基礎；相應地培養建設人材，發展交通運輸業、輕工業、農業和商業；……保證在發展生產的基礎上逐步提高人民物質生活和文化生活的水平。”

在我們祖國實行偉大的經濟建設，第一個五年計劃勝利地執行着的年代裏，黨和政府向全國人民發出了莊嚴的號召：增加生產，厲行節約；在十五年左右，把我們祖國建設成爲一個強大的社會主義工業國。對我們科技工作者，黨和政府賦予了光榮、偉大而艱巨的任務：大力提高我們的生產、科學、技術、業務水平，爲提前完成偉大的經濟建設計劃而鬥爭！

近年來，我國印染工業，不論在生產技術水平、工藝過程方面，或在合理利用染、原料方面，都有日新月異的改進。可以期待，今後在黨和政府的正確領導下，在蘇聯先進技術的援助下，印染工藝將會像其他工藝科學一樣，獲得進一步的發展和提高。

不溶性偶氮染料對棉布印染具有一定的價值，由於其製造簡便、色澤堅牢和鮮豔、成本低廉等等原因，所以在棉布印染工藝上作爲主要染料而廣泛採用。然而，爲了工藝上的探討，要找一本較有系統的參考書籍，則甚感困難，因此，我們在工餘之暇，將各有關文獻、技術革新資料，特別是蘇聯先進技術理論，逐譯、彙纂、整編成冊，以供專業工作人員及中等技術學校教學的參考。

本書主要材料依據下列各項參考書籍及文獻，其中包括：1. 參考書籍：沙道夫等著“纖維材料化學工藝學”（Ф. И. Садов у др.:

Химическая Технология Волокнистых Материалов)、却卡林等著“偶氮染料的生產”(М. А. Чекалин и Ф. Ф. Еремин: Производство Азокрасителей)、蘇聯科學院出版的“苯胺染料化學報告”(Вопросы Анилинокрасочной Химии)、桑賓著“芳香重氮化合物”(K. H. Saunders: The Aromatic Diazocompound)、凡卡太拉門著“合成染料化學”(Venkaraman The Synthetic Dyes)、狄思倫著“印染化學工藝學”(L. Diserens: The Chemical Technology of Dyeing and Printing)及克納西脫等著“織物印花原理及操作”(E. Knecht and J. Fothergill: The Principles and Practice of Textile Printing)等著作; 2. 參考文獻: “蘇聯紡織工業”(Текстильная Промышленность)、“應用化學雜誌”(Журнал Прикладной Химии)和“英國染化工程學會會誌”(The Journal of The Society of Dyers and Colourists)以及其他各項有關論著。

本書內容, 分三類編述, 其中第一類包括: 第一、二章, 主要說明不溶性偶氮染料的組成——打底劑及顯色基在工藝運用中有關的技術理論; 第二類包括第三、四、五等三章, 着重介紹不溶性偶氮染料及穩定不溶性偶氮染料在印染工藝上已建立的工藝方法, 并作一系統的說明; 第三類為附錄, 搜集了在印染工藝中經常應用的各項重要的技術資料。

在說明工藝操作及應用時, 我們儘量不使停留在瑣碎問題上, 而作系統的概括。但是, 由于我們工作經驗的不夠及參考資料的短絀, 遺誤一定很多, 歡迎讀者指出, 以正誤謬。

本書在編譯過程中, 承羅時察廠長、王棣及秦丕臻工程師審閱, 并經伍頤柱工程師審校, 以及孫詩禹等同志整理繕正, 謹此致謝。

緒 論

詩國風“綠衣”：“……綠兮衣兮、綠衣黃裳，……”周禮“地官司徒”：“染人掌染絲帛，凡染，春暴練，夏纁玄，秋染，夏冬獻功，掌凡染事”。還在數千年前，當我們祖國才進入封建社會的時代，我們勤勞的祖先已具體地掌握了織物的精練和服飾的染色。并且，隨着生產力及生產關係的進展，已經根據氣候冷熱的變化和服飾用途而染成各種色澤，如禮記“禮運”：“……五色、六章、十二衣，還相爲質也……”，又“玉藻”：“衣正色、裳間色、非列采不入公門……”等等。從這裏已經可以證明染色工藝在我國古代已經十分發達，且爲我們祖先所掌握的一項工藝技術。同樣，隨着印刷術的發明，在織物上用染料印花也是很早就爲我國所掌握的。有充分理由可以證明，歐洲印染工藝是從我國及印度所傳播過去。因此，我國在印染工藝的發展歷史上有着卓越的貢獻。

現代印染工藝的發展與人造染料的創製是分不開的。由于合成染料的應用，使印染工藝起了巨大的變化，不但使織物染得的色澤鮮艷、堅牢，且使染色方法大大簡捷。人造染料的創造應歸功于偉大的俄羅斯科學家 Н. Н. 捷寧院士 (Акдм. Н.Н. Зинин)，由于捷寧院士從硝間苯還元成苯胺的成功(1842)，其後十四年第一種人造染料“品紅”(Mauve)才告製成(1856)。天才的俄國有機化學家 А. М. 布特列羅夫 (А. М. Бутлеров) 對有機化合物結構理論的確立，促使了整個有機化學(包括染料化學)的發展。這樣到前一世紀末，品種繁多的人造染料已基本上替代了天然染料而奠定了基礎，同時也建立了近代的印染工藝。

“產業部門內生產方式的革命，引起別個產業部門內生產方式的革命”^① 機械工業在十九世紀有飛躍的進展，因而大大地促進了印染工藝的發展，如銅輓印花機以及軋染機械的採用等等，使印染工藝的操作逐步機械化。特別是軋染機械的採用，不但使染色工藝從浸染成為軋染，使生產連續化，從而生產力提高，而且使染色物的質量也有所改進，因而有可能更好地應用某些染料，如不溶性偶氮染料。

十九世紀八十年代，在印染工藝上展開了新的一頁，由 β -納夫妥（ β -萘酚）和 β -萘胺偶合成的不溶性偶氮染料的紅色在布上形成了。這一方法所染成的織物，不論在色澤鮮艷度方面，抑或在堅牢度方面，均較當時其它染料所染成的為佳，特別是由 β -納夫妥及對硝基苯胺偶合成的毛巾紅（1887~1889），不論色光、質量、操作或成本均較當時盛行的由茜素所染成的土耳其紅為佳。再因同類顯色基的應用，色譜逐漸廣泛，除了紅色以外，還獲得了橙、醬、藍等等色澤。這樣，由 β -納夫妥及某些芳香胺所偶合成的不溶性偶氮染料已成為印染工藝上最重要的染料之一。

由 β -納夫妥及芳香胺偶合成的不溶性偶氮染料，在當時，染色時必須用冰，因此，也稱為冰染染料。

不溶性偶氮染料的應用，除了使印染工藝品質提高、成本降低以外，另一方面，還使印染工藝逐步趨向科學化。在以往，染色者是不必要從事化學加工操作的，而在不溶性偶氮染料染色過程中，染色者必須按規定的溫度和順序進行操作，染色者必須具體掌握化學知識，同時也使染色工藝成為化學工藝的一個部門。

染色理論的發展，使染色工作擺脫了經驗的和落後的範疇而走上科學系統的道路。在這一方面，俄國科學家 M.A. 依林斯基院士

① 馬克思“資本論”462頁，人民出版社1953出版。

(Акдм.М.А.Ильинский)對印染工藝的貢獻是巨大的。波拉依——高西茨院士(Акдм.А.Е.Порай-Коциц)對近代染色理論的建立有着卓越成就。

本世紀第十年代, 2-羥基-3-萘甲醯苯胺(納夫妥 AS)的合成, 使不溶性偶氮染料向前邁進了一大步。在 β -納夫妥等打底劑染色時, 由于與棉纖維沒有親和力, 使染色織物的耐摩堅牢度較差, 同時, 染色手續也較麻煩, 色譜也不完全, 而 α -羥基-3-萘甲醯苯胺及其同類打底劑的合成基本上解決了這些缺點。利用納夫妥 AS 類打底劑, 可獲得紅、橙、藍、紫等等色澤; 因其與棉纖維有直接的親和力, 染色手續及染色堅牢度大為提高。這樣, 使不溶性偶氮染料逐漸地成為各種染料中的一個獨立的、重要的系統。

二十年代到三十年代, 不溶性偶氮染料又有巨大的發展, 新的打底及顯色基相繼製成。黃色打底劑納夫妥 AS-G 的應用, 使不溶性偶氮染料有了純黃色。凡拉明類顯色基的應用, 使藍色織物的堅牢度大大提高。納夫妥 AS-GR 的製成, 為不溶性偶氮染料提供了綠色。這樣, 從紅、橙、黃、綠直到紫、靛、黑各種色澤, 均可利用各種顯色基及打底劑偶合而得。色譜完全的不溶性偶氮染料的應用就益為廣泛了。

穩定不溶性偶氮染料重氮酚(拉拔達), 使印花工藝過程及操作大為簡化。特別在針織品及棉織品的印花工藝有可能獲得成本低廉、色澤堅牢的花色。重氮胺酚(拉拔吐勤)及暫溶性酚胺(宜握古東)類染料, 由于其性質穩定, 可與還元染料、媒染染料等共同應用, 如此, 使在印花工藝上應用不溶性偶氮染料更為方便。

在有機化學、纖維化學及染料化學支持下, 紡織化學逐漸形成為獨立的學科。在這一世紀中, 印染工藝在生產能力上、技術科學

水平上都有了飛躍的進展。各種人造纖維如卡玻隆^①、耐綸^②的合成，新染料如分散性染料^③、酞酞染料^④的合成等等，都是紡織化學及印染工藝的新成就。

不溶性偶氮染料在紡織化學的發展過程中獲得了巨大的發展，迄今，已有各種打底劑三十餘種、顯色基五十餘種，再和各種穩定不溶性偶氮染料共有色澤凡千數種，已成為織物印染中的一種主要染料。

顯色基重氮化在印染加工上的理論研究、織物上偶合反應的研究是現代紡織化學家在不溶性偶氮染料應用上的新供獻。一系列的、對不溶性偶氮染料的、在織物印染過程中特殊性的研究，順利地解決了顯色液在連續生產中的控制及織物在偶合過程中的控制。在凡拉明染色理論上，蘇聯化學家B.A.布林諾夫(В.А.БЛИНОВ)對凡拉明在偶合過程中的研究提高了偶合率更是一個重要的革新。

從發展前途來說，不溶性偶氮染料是十分寬廣的。不論以一般的不溶性偶氮染料應用或製成懸浮擴散染料應用，不溶性偶氮染料都能發揮其固有優點：色光艷亮、色澤堅牢、製造簡捷、應用方便等等。因此不論在以往或今後，不溶性偶氮染料在印染工藝上都有其重要地位。

隨着國民經濟的恢復、發展和高漲，近年來，我國在不溶性偶氮染料的生產及應用上，均獲得很多新的成就，像常用顯色基及打底劑的製造、布匹單位染料耗用的降低等等都是十分顯著的。在今後，我們可以確信，在黨的領導下、在蘇聯人民的無私援助下、在技術革新者及全體印染工業職工的忘我勞動下，將會有更多、更新的成就，而這正是我們所期待的，也正是我們編述此書的旨趣所在。

① Капрон ② Nylon ③ Dispersion dyes ④ Фталоцианиновые красители

第一章 打底劑及打底

打底劑也稱為偶合劑，意即指能與顯色基偶合的物體。但在習慣上都稱為打底劑，這主要是因為在不溶性偶氮染料染色時通常都是用打底劑先行打底，然後再進行顯色，所以普通都稱為“打底劑”。它染着在布上的過程就稱為“打底”。

在不溶性偶氮染料中，所謂打底劑，通常都是指應用名稱為“納夫妥”^①一類化合物說的。但從與顯色基發生偶合而生成色澤的觀點來說，打底劑的範圍就很廣了，像直接染料中的顯色染料和偶合染料也可視為打底劑，所以在下節中將加討論。而一般所指打底劑，都是指應用名稱“納夫妥”命名的物體。其中最先採用的是 β -萘酚，也稱為“ β -納夫妥”。由於其製造容易、價格低廉，所以直到現在，在印花工藝上仍在應用，特別是與 α -萘酚結合成的棗紅色成為深色花布中的主要地色之一。可是 β -萘酚在印染應用上存在着很多缺點，像棉纖維沒有親和力、耐摩堅牢度和耐晒堅牢度不好、色譜不全等等，以致在應用上受着很大的限制，直到納夫妥 AS-類打底劑合成以後，由於色澤鮮豔、堅牢，與棉纖維有直接染着力，遂使應用範圍逐漸廣泛起來，我們把這一類打底劑的應用名稱也叫做“納夫妥”。為了敘述方便起見，下面就稱它為“納夫妥”。

① Азотол, Naph α ol, ② Benzine。

納夫妥類打底劑的本身都不是染料，而是一種灰白——黃——棕褐色物體，一般均不溶于水，也沒有特殊氣味，而溶于燒碱或苛性鉀溶液，有機溶劑如輕油精^②等也能溶解。在印染工藝上，都使納夫妥類打底劑溶于碱液內，其溶液一般呈黃色透明，在紫外光線下具有強弱不等的螢光。不同的納夫妥發出不同的螢光，如AS-BS為橄欖色、AS-GR為紅橙色、AS-LB為藍色。因此，在印花工藝上為了控制工藝的正常進行，常用來作檢查疵病的指示劑，以發現拖漿、跳刀等疵病。

由于納夫妥類打底劑不溶于水，而僅溶于碱液中，因而在應用上受到限制，對於動物纖維等不能遇碱的纖維就不適用，或者需在應用時要經過特別的處理，如加入保護膠劑，改變納夫妥的化學組成使易溶于水等方法，這種工藝技術因不屬於本書敘述範圍，故不贅述。

第一節 打底劑（偶合劑）的化學 構造及其分類

雖然極大多數芳香族酚類能與顯色基結合成各種色澤，但是實際上由于偶合所得色澤與堅牢度的關係，經常應用的打底劑還祇有二、三十種。在一系列打底劑的性質中首先應注意到它們的親和力、偶合色澤、堅牢度和它們在碱性溶液中的穩定性等性質，這些性質也與化學結構有聯繫。所以下面將印染工藝中幾種常用的打底劑按照它們色澤分別敘述它們的重要性質。

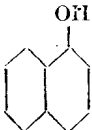
I. β -萘酚^①類打底劑

是最早的不溶性偶氮染料打底劑，早在納

夫妥 AS 還沒有發現以前，以它和紅 GG 顯色基結合而成毛巾紅最負盛名，直到現在雖然 AS 類打底劑及其它各類打底劑有了發展，但由于它的價格低廉，日晒、水洗、摩擦等堅牢度也很強，所以在不溶性偶氮染料中仍舊有它重要的地位。

β -萘酚呈灰白色片狀，易于昇華，有樟腦味，現今在印染工藝上所以應用最廣，是因為它與吐力丁顯色基結合成咖啡色、與 α -萘酚結合成棗紅色，而咖啡色、棗紅色為深色花布中的主要地色的緣故。因為它對棉纖維沒有親和力，所以在打底時不因吸取率有差異而造成時深時淺的弊病；但另一方面，因其沒有親和力，在織物打底後必須烘乾，否則，在顯色過程中易于造成滲色疵病，烘乾溫度保持在 60°C 以下為宜，以防止打底劑昇華。其打底液很不穩定，在大量燒碱存在下易于氧化，使染液從白色氧化成褐色，所以打底液內燒碱用量不宜過多；同時，織物經過打底，必須迅速處理（顯色），因為曝露在空氣中遇日光和水汽時間稍久，也會呈褐黃色而失去與顯色劑偶合能力（習慣上所謂走色），以致造成色淺的疵病。

① β -Naphthol

在 β -萘酚的同類衍生物中 α -萘酚^① ，因其與顯色劑偶

合所得的色澤較 β -萘酚偶合所得的為暗，且對日晒堅牢度很差，因此在印染工藝中很少應用，僅在為了使 β -萘酚與顯色基偶合出來的色光暗一些時，才加入 α -萘酚 2 ~ 3 克/立升于打底液中充作暗色劑用。

其它 β -萘酚類衍生物在印染工藝中間或應用，如磺酸衍生物 2-萘酚-7-磺酸  (俗稱 F-酸)，它與顯色

劑偶合所得的色澤較 β -萘酚偶合所得的為深，例如： β -萘酚與紅 GG 顯色基偶合成大紅色；F-酸與紅 GG 顯色基偶合成藍光的大紅色。

β -萘酚不但在不溶性偶氮染料中是一重要打底劑，同樣在直接重氮染料^②中也為重要的偶合劑。直接染料結構中具有胺基而直接與苯核相連（通式為 $-\text{C}_6\text{H}_3\begin{matrix} \text{SO}_3\text{Na} \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ ），能夠在染色後在織物上進行重氮化，經與 β -萘酚偶合，使染料的分子量增加，從而使堅牢度提高。這種染色方法是介于直接性與不溶性偶氮染料之間的，為不溶性偶氮染料染色的先聲。而對印染工藝來說，是一種提高直接染料堅牢度的良好方法，像直接重氮藍 K^③的染色方法就屬於這一類，染料經染色後再經重氮化偶合，這樣就使日晒、水洗等堅牢度都有顯著的提高。其結合方程式如下：

① α -Naphthol ②Прямой Диазокраситель ③Прямойдиозесинийк