

高等學校教學用書

纖維材料化學工藝學

(第三編)

染色

沙道夫 維克托羅夫等著

張壯余 裴應慧譯

紡織工業出版社

高等學校教學用書

纖維材料化學工藝學

(第三編)

染 色

Ф. И. 沙道夫 И. И. 維克托羅夫等著

張 壯 余 裴 應 慧 譚
孫 桐 朱 立 奇 等 校

紡 織 工 業 出 版 社

目 錄

第一章	染色理論發展簡史	(5)
第二章	染色理論的現代概念	(14)
	纖維材料和染料的物理及化學結構	(15)
	染色過程的動力學	(18)
	纖維材料吸附染料	(21)
	纖維吸着染料的力	(25)
第三章	染色工藝方法提要	(43)
	概論	(43)
	染色物質的工藝分類	(45)
	染色機械	(48)
	染色堅牢度	(64)
第四章	酸性染料染色	(68)
	概論	(68)
	酸性染料染色的理論	(71)
	染色規範	(84)
第五章	酸性媒染 (鉻媒染) 染料染色	(90)
	染色過程的理論	(90)
	染色方法及染色規範	(96)
第六章	鹽基性染料染色	(101)
	鹽基性染料性質及化學本性	(101)
	纖維素纖維的染色	(104)
	蛋白質纖維的染色	(111)

第七章	媒染染料染色	(118)
	概論.....	(113)
	茜素鋁媒染劑染色法.....	(114)
	絲的加重染色(黑色).....	(121)
第八章	直接染料的染色	(124)
	直接染料的性質与化学本性.....	(124)
	技術操作条件的影响.....	(127)
	纖維素材料的染色.....	(133)
	蛋白質纖維与卡普綸的染色.....	(138)
	染色堅牢度的增強.....	(142)
第九章	还原染料染色	(150)
	概論.....	(150)
	还原染料的結構与性質.....	(151)
	靛藍染色.....	(156)
	还原酸性法染色.....	(160)
	稠環酮类染料染色.....	(163)
	悬浮染色法.....	(168)
	蛋白質纖維的染色.....	(172)
	可溶性还原染料染色.....	(173)
	顏色均匀的方法.....	(175)
	光与大气对染色織物的影响.....	(177)
第十章	硫化染料染色	(178)
	硫化染料的化学本性.....	(178)
	硫化染料性質及其染色条件.....	(182)
	染色方法与規範.....	(185)

第十一章	苯胺黑在纖維上的形成	(199)
	概論	(199)
	苯胺黑的分子結構	(200)
	接觸劑的作用	(204)
	在纖維材料上生成苯胺黑的方法	(206)
	苯胺黑染色的缺點	(213)
第十二章	不溶性偶氮染料在纖維上的形成	(215)
	偶氮成份及其結構與命名	(215)
	偶合劑性質及溶液的製備	(222)
	重氮溶液的製備	(226)
	偶合	(231)
	染色機械	(236)
	懸浮染色法	(240)
	不溶性偶氮染料在蛋白質纖維上的形成	(242)
第十三章	醋酸絲與卡普綸的染色及金屬氧化物在纖維上的形成	(244)
	醋酸絲的染色	(244)
	卡普綸的染色	(248)
	金屬氧化物在纖維上的形成	(249)

第一章 染色理論發展簡史

人們所了解的染色，是把染料①染到紡織品上的一種操作過程。染色時，織物不僅改變其原有顏色，而且還很堅牢地染上染料。如果織物完全染成一種顏色，這個過程稱為無花彩的染色或簡稱為染色；如果織物僅僅在某些部分染有顏色或者這種顏色有形成圖案的幾種色彩，這個過程就稱為有花彩染色或簡稱為印花。

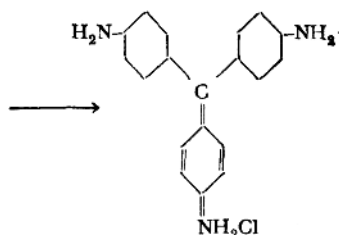
正如第一編簡史部份所指出的，染色起源極早，經過了非常悠久的历史發展過程。染色技術與染色工藝學的發展以及使染料化學達到近代的水平，應該歸功於俄國和蘇聯的科學家，首先是合成染料的奠基者 H. H. 吉寧院士，還有 M. A. 伊爾因斯基名譽院士及 A. E. 波萊-柯希茨院士等人。

以下簡述染色機構這一個概念的若干历史發展階段。這些概說是按假設形式來敘述，把它分為機械的、化學的、物理-化學和膠體化學幾種。

說明染色過程的第一個假設即認為是純機械性的。這個觀點原由海洛②（1740～1741）提出。根據他的意見，認為纖維具有微小的孔隙，高溫時染料顆粒即會滲入孔內；染料冷卻，纖維的孔隙縮小，染料就會堅牢地染着在它的上面。此時還並沒有涉及更為複雜的問題，即關於各種不同的染料對各種不同種類的纖維

① 染料是一種天然的或合成的有機化合物，這些有機化合物在染色過程中能給纖維材料以任何一種顏色。用作表面着色的不溶性有色物質，稱為顏料。

② G. T. 希爾斯基，纖維材料的染色理論，第一部分，1903。



这种染色可视为染料与羊毛的角蛋白質形成鹽的过程；羊毛的角蛋白質呈現酸的性質。但只是用了某些种类染料染动物纖維，这一染色作用的見解是無可爭辯的。波萊-柯希茨院士^①在其研究工作中更令人信服地証实这一点。但纖維素纖維以直接染料染色，其染色过程中的化学結構未有証明。

維特（1890），首先企圖建立一个能概括所有各种染色种类的染色理論。他批評以前的假設是片面的並且是沒有根据的。他提出“溶液”的理論。按照他的概念，被染色的纖維是染料在纖維質內的固相溶液，而染色的过程則是染料在兩種溶質——水和纖維——中的分配。这种分配是按照亨利定律进行的：

$$\frac{C_x}{C_{H_2O}} = K, \quad (1)$$

式中， C_x 为纖維中染料的含量；

C_{H_2O} 为水中染料的含量；

K 为常数。

維特認為染色之所以能够进行，是因为染料溶解於纖維質中要比溶解於水中为好。如果將染了色的纖維放在能溶解染料比纖

^① [波萊-柯希茨選集]，苏联科学院出版，1949。

維更要好些的介質中，則染料就容易被洗去。例如，用乙醇即可洗去羊毛上的苯胺紅。維特是這樣來證明自己的意見的，他認為染料溶液的顏色和纖維材料所染着的顏色總是相同的，而干染料的顏色和溶液的顏色往往不相同。

維特假設的重大缺點就是根本沒有涉及染料被纖維染着的作用。關於這種染着作用的發生可以由這樣的事實證明，這就是染料不可能從已染色的纖維上完全除去，甚至即使用比纖維“更好的”溶劑也不可能將其完全除去。

屬於物理-化學染色的假設即是所謂一種吸附“理論”。蓋歐吉耶維奇（1902）研究了單寧在水與纖維間的分佈後，指出單寧的分佈並不按亨利定律而按下列的方程式進行：

$$\sqrt{\frac{C_x}{C_{H_2O}}} = K. \quad (1)$$

染料的分佈也是這樣。方程式(2)並不與亨利定律相矛盾，但是它指出染料是在水中結合的。

這個解釋不能令人滿意，因為這樣就不得不假設在纖維中產生染料的離解作用，可是這點是不很確切的。首先給方程式(2)以另一物理意義的是比勒茨。他發現氫氧化高鐵按下列方程式從水溶液中吸收三氧化二砷：

$$\frac{C_{Fe(OH)_3}}{\sqrt[5]{C_{H_2O}}} = K, \quad (2)$$

式中， $C_{Fe(OH)_3}$ 為 $Fe(OH)_3$ 中 As_2O_3 的濃度；

C_{H_2O} 為水中 As_2O_3 的濃度。

由此得出， As_2O_3 分子在水溶液中的結合作用實際上沒有發生。比爾茲解釋這現象為 As_2O_3 被氫氧化高鐵的表面所吸附。他

的方程式可以很容易地導至吸附作用的方程式(參看第 22 頁)。
假如 x 表示被 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 吸收的 As_2O_3 量, 而 m 是吸附劑的重量克數, 則:

$$C_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = \frac{x}{m};$$

由此可得

$$\frac{x}{m} = KC \frac{1}{H_2O},$$

在一般情況下,

$$\frac{x}{m} = KC \frac{1}{n};$$

或

$$C_2 = \beta C_1^{\frac{1}{n}};$$

這就是吸附方程式(參看第 22 頁, 方程式 8)。

蓋歐爾吉耶維奇解釋染色作用即從這個觀點開始。但是沒有被附帶作用所複雜化的吸附作用是一種可逆性的反應, 對這一點在染色就無可解釋。蓋歐爾吉耶維奇和他的前輩一樣, 都沒有注意到纖維上染料固着的問題。因此, 無論他或維特, 都不能完全解決染色作用的問題。

B. Г. 沙坡什尼柯夫教授曾從事於直接染色性質的許多研究工作。他用純染料和纖維在接近於技術操作條件的染色過程來研究這個問題。按沙坡什尼柯夫的意見, 直接染色可以用兩個公式來表示:

$$C_f = \beta C_{\beta}^{\alpha}; \quad (4)$$

$$C_f^2 + AC_f - A \times 10k = 0, \quad (5)$$

式中, C_f 为染料在纖維中的含量;

C_p 为染料在染浴中的含量;

$\alpha, \beta, A, 10k$, 都为常数。

方程式(4)就是吸附平衡方程式, 但方程式(5)与最初的颜色和最后的浓度有关。这两个方程式根据沙坡什尼柯夫^①的意见, 认为也是直接染色操作过程中的特征。

此外也有其他企图想建立一个能概括所有各种染色种类的物理-化学理论。例如: 有一种叫作“真实理论”的定律, 其数学表示式似专为说明所有的染色操作过程。但由于任意假设, 这个目的未能达到。

胶体的假设不仅说明染料的吸收, 而且还说明染料在纖維上的固着。繆列尔-雅科布斯(1884)最先指出操作中胶体状态的作用。1899年更进一步的研究^②, 虽然得出一些正确的结论, 由于在那时节胶体化学的发展甚微, 这些研究并没有引起注意。嗣后染色操作过程中胶体化学研究的結果, “适当分散性”^③的理论近时颇为普及。理论的首倡者确定了溶液中染料分散的程度对染色有决定性的影响。最多的染色是当胶质点大小最均匀适当时才达到的。但这个问题这样的决定还是很片面的, 因为它并没有考虑到胶体系统其他极为重要的性质, 例如多相性、分散性改变能力以及集聚体的不稳定性等。假如纖維材料由染浴中吸取染料时分散程度起某种作用, 集聚的稳定性就表现为染料在溶液中发生固着

① B. Г. 沙坡什尼柯夫, [纖維和染色物質的普通工藝學], 全苏联纖維工業新迪加, 1928年。

② H. II. 別斯柯夫, 紡織工業雜誌, №5, 1926和№1, 1929。

③ 參看 H. II. 維克托羅夫, [纖維材料的化學工藝學], 第一部。國家輕工業出版社, 1940年。

的作用。大多數研究者認為膠體系統內這兩個特性是不可分割地互相聯系着的。但 H. II. 別斯柯夫教授在染色理論的研究中，提出他所研究的能夠分別觀察到分散程度和穩定性因素的影響，並指出這些性能彼此不相依附而發生改變。

C. M. 李巴托夫 1929 年著的“染色的膠體化學原理”一書，以膠體化學的觀點統一了積累的實驗材料，在纖維材料染色理論的革新方面貢獻很大。

新的研究極力地把纖維染色對染料溶液分散程度的關係限制到一定的範圍內。當然，直接染料特別是當有鹽類存在時，在溶液中是聚集的。但很難假定在染色過程中有分子的聚集体參加，因為當染浴為高溫通常達 100°C 時，染料分子的結合作用未必是大的。

在最近 10~15 年之間提出了一種新的觀點，替代以前佔統治地位的直接染色分散的理論。如以尼爾和鮑爾登為首的兩派英國化學家的許多研究工作結果，認為染色時直接染料首先被吸附於纖維材料的外表面，而後開始緩緩地滲入到內部。染料吸收的動力學完全服從擴散定律。擴散速度是由一系列的因子決定的，其中包括纖維材料結構在內。因此松軟結構的物質如再生纖維以及絲光棉花，在同一時間內和同一條件下較天然的纖維纖維染色更深。沒有電解質存在的染料在纖維纖維中的擴散係數，約比同樣的染料在水中的擴散係數小 100 倍。染色時間增長則不同種類的纖維纖維染色深淺的區別就減小了；染料在染浴中與纖維上，兩者之間達到平衡狀態，區別就變得最小。此時所染色的纖維材料就顯得非常均勻。

染料在染浴中與纖維上兩者之間達到平衡狀態的速度首先與

染料本身的擴散性能有關。這種性能正如鮑爾登指出，各種不同商標的染料是有很大區別的。在他研究的 70 多種染料中，它們的擴散速度在 1:2000 之間。

經過証實，確知染浴的溫度對染色的動力學有極大的影響。溫度每升高 20°C 染料擴散的速度大約增大兩倍，同時吸附平衡的大小卻減低 $\frac{2}{3}$ 以上。因此，對於擴散速度比較快的染料，在規定染色操作時間的條件下升高溫度就引起染色強度的降低；對於擴散速度比較慢的染料則情形相反，可以由此增加纖維材料的染着力。當然，染色時間如果相當長，足夠使染料達到平衡狀態，則任何染料在溫度升高時都會對染色的強度的增加產生不良的影響。

所有以前一些研究，主要缺點就在於過低估計了擴散現象。實驗的染色是在某一片段時間內進行的，大多數常不能達到平衡狀態。結果各種染料吸收量的大小就會帶偶然的性質。吸收量的大小對染料的擴散性能與染料的直接性^①之間關係密切。當然，對這兩種性質未曾加以充分研究之前，就根本談不上對於這方面比較嚴整的理論。

尼爾解釋染色為一種擴散過程並考慮到各種因素對吸附平衡大小的影響時，曾得出這樣的結論，他認為纖維纖維直接染色反應是完全可逆的。按尼爾的意見同以往研究者觀點相反，說明以往實驗所犯的錯誤在於染料在染浴與纖維間平衡狀態未達到以前，過早地停止染色操作過程。

關於電解質作用的實驗已經做了不少。特別是當缺少電解

① 染料的重要性質現指纖維材料在平衡時吸附染料能量的大小，並不如以前所了解的那樣，指在整個一定的染色時間。

質時，許多沒有雜質的直接染料一般不能染着在粘性人造纖維上。如果提高電解質濃度，染料被纖維素的吸附平衡不斷增長，而且作用非常強烈，但吸附的速度最初是增加的，到後來又逐漸下降。表示染料擴散速度的曲線最高點，即說明低濃度鹽的分散現象。染料的吸附作用不僅隨染浴中電解質含量的增加而增加，而且还隨着陽離子價的增加而增加。這點，就符合 II, II. 維克托羅夫教授最近所作研究的結果^①。但當電解質的濃度很高至使染料發生鹽析時，則吸附作用又重新降低。當有與染料生成不溶性鹽的多價陽離子存在時，也同樣會發生這樣的現象。

許多實驗證明，擴散的速度與吸附作用的大小相互之間成反比。有最大擴散性能的那些染料，其吸附平衡的作用很小；相反地，吸附平衡作用的大小隨擴散性能的減低而增大。

也很顯明，纖維對直接染料的亲和力與纖維的膨化直接有關，如果由於任何化學作用或物理作用而減小纖維材料的膨化，同時也就會降低其染着力，鮑爾登和其他的研究者證明，用空氣干燥過的纖維素往往不能在有機溶劑的染料溶液中染色。假如再生纖維素事先在水中膨化，然後再小心地以有機溶劑替代水，則纖維素纖維材料就具有從有機介質中吸收染料的性能。

① II. II. 維克托羅夫和 A. A. 列別傑夫紡織工業與紡織貿易通報，第 1, 2 期和 6—7 期 1930。

第二章 染色理論的現代概念

染色理論的現代概念是以纖維材料和染料按它們的化學與物理性質的知識作為基礎。近十年來這兩方面的研究有很大進展。我們在纖維材料結構領域內的知識顯著地擴展，廣泛應用現代物理-化學的方法來研究染色。所有這些都促進了有關染色過程理論新概念的發展。

正如前章所指出，舊的假設，染色過程主要與溶液的膠體特性相關。但近代則着重染色以及與溶液中物質的分子狀態有關現象間的相互關係。

這一觀點的改變是與指導真實溶液和膠體溶液的基本規律的一般趨向相適應的，卻與過高估計了的膠體系統特性的陳舊意圖相矛盾。這是因為膠體化學密切地連繫着物理化學，且膠體化學源出於物理化學，所以染色的膠體化學就轉變為染色的物理化學。

為了闡明與染色有關的一些問題，就必須敘述一下（即使是以極簡短的形式）纖維材料和染料的物理及化學，染色過程的動力學，染料的擴散作用，染料被纖維材料的吸附作用和固着作用，以及個別化學基團及染料結構的作用。

染色過程如此複雜，乃至於單從化學的觀點或者單從物理的觀點來研究染料被纖維固着的作用都是會錯誤的。應當認為參與固着作用的，既有物理的也有化學的相互作用力。

從上面所說的顯然可以得出結論：纖維材料與染料的物理及化學的知識是建立染色理論唯一科學基礎和可能的科學基礎。

纖維材料和染料的物理及化學結構

纖維如第一編（紡織纖維基本性質）所敘述的那樣，所有有機纖維的結構如植物纖維（纖維素的）、動物纖維、合成纖維，它們的共同點是由巨分子組成的。這些巨分子是以綫形聚合作用或縮合作用生成的，而且具有極大數目的全同的或類似的原子或原子團，以共價鍵結合起來。植物纖維的主要組成部份是纖維素，羊毛和絲的主要組成部份則分別為角質及絲朮——氨基酸的縮合物。合成纖維（卡普綸、耐綸、波綸是二胺和二元羧酸的多縮合物，而維隆是氯乙烯與醋酸乙烯的共聚合物。所有這些都屬於高分子聚合物。

棉纖維中的纖維素應該看成或多或少有巨分子平行鏈的三度空間網。這些鏈部份地具有整列的結構——結晶部份，在結晶部份之間有很大數量不整列的鏈（無定形部份）。

干燥的纖維從潮濕的空氣中吸收水份；如繼續干燥，又將水份放出。空氣中的相對濕度不變時，纖維所含水份隨溫度的增加而減少；但在高溫度和高濕度時，它的含水量增加。

在大多數的染色過程中，水可用為媒介物，染料通過水而滲入纖維材料內。為了完全了解上染的影響，知道水份如何在纖維內分佈是極其重要的和完全必須的，可是直到現在，關於纖維膨化時水份分佈的知識中仍然有很多我們不了解。茲假定水沿着棉纖維中亞微觀的孔道分佈，而且如倫琴射線研究所確定的，水份只滲入纖維的無定形部份。

各種纖維在相同的情況下所吸收的水份不同，可能是由於纖維小孔的長度不同或者寬度不同，或者兩者都不同而引起的。在