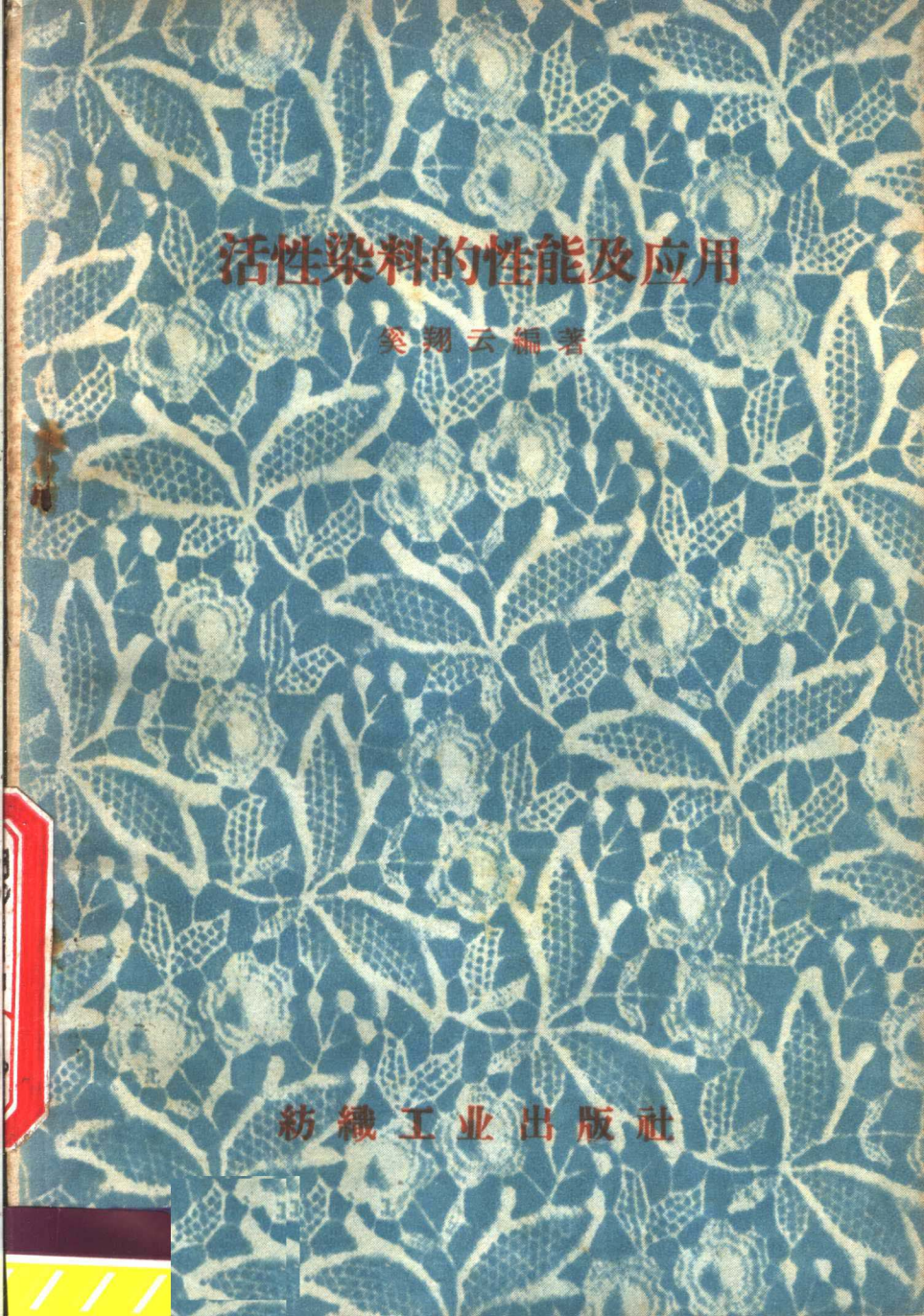




活性染料的性能及应用

奚翔云編著

紡織工業出版社

活性染料的性能及应用

奚翔云編著

*

紡織工业出版社出版

(北京东长安街紡織工业部內)

北京書刊出版业營業許可証出字第16号

五十年代印刷厂印刷·新华書店發行

*

787×1092 $\frac{1}{32}$ 开本·1 $\frac{6}{32}$ 印張·25 千字

1958 年11月初版

1959年4月北京第2次印刷·印数 5,001~7,000

定 价(9) 0.15 元

目 錄

一、緒 言	(3)
二、活性染料的簡介	(5)
(一) 活性染料的定义	(5)
(二) 染料与纖維起化学結合的 几点事实証明	(7)
(三) 活性染料的性能	(8)
三、活性染料的应用	(11)
(一) 普通型活性染料	(11)
1. 概述	(11)
2. 植物性纖維的染色	(12)
(1) 間歇式染法	(12)
(2) 軋染法	(13)
(3) 連續式染法	(15)
(4) 染料之脫色方法	(18)
3. 植物性纖維的印花法	(19)
(1) 染料的溶解	(20)
(2) 糊精之選擇及配制	(20)
(3) 印花配方(直接印花)	(20)
(4) 印花后之处理	(21)
(5) 防染印花	(22)
(6) 拔染印花	(24)
4. 动物性纖維的染色	(25)
(1) 天然蛋絲	(25)
(2) 羊毛纖維	(26)
5. 尼龍及聚酰胺纖維	(28)

(二) 新型活性染料(亦称高温型或“H”型)	(29)
1. 概述	(29)
2. 植物性纖維的染色	(29)
(1) 間歇式染法	(29)
(2) 連續式染法	(30)
(3) 調整色澤	(32)
(4) 染料之脫色	(32)
3. 植物性纖維的印花法	(33)
(1) 直接印花	(33)
(2) 防染印花	(34)
(3) 拔染印花	(37)
4. 动物性纖維的染色	(37)
(1) 天然蠶絲	(37)
(2) 羊毛	(38)
5. 尼龍及聚酰胺纖維的染色	(38)
6. 其它	(38)

一、緒 言

当党中央提出赶英国及大跃进的战斗号召以后，全国人民都鼓起了无比的革命干劲，循着党的总路线，多快好省地建设社会主义。我们上海染料行业的职工在这种新的形势下也不甘落后，奋起向世界染料工业的尖端项目“活性染料”跃进。

活性染料是目前世界染料工业的最新技术成就，由于它在染色时能与纖維起化学性的结合，因此在性能上超过了以往任何类型的染料，不但色泽鲜艳、坚牢度高超，并且染色简便，应用范围极为广泛，因而它的出现被举世公认为合成染料进入新纪元的标志。

活性染料的历史极短，1956年为英国所发明，瑞士及西德也相继于1957、1958年有商品问世。但这些资本主义国家为了想壟断市场，对这些特殊产品的制造方法守口如瓶，秘不外露，所以无论在书籍上、杂志上、报纸上，都看不到有关技术资料。但在党的英明领导及大力支持下，上海染料工业的职工发挥了高度的力量和智慧，终于揭露了资本主义国家的秘密，于今年1月份在上海潤华染料厂试制成功祖国自己的活性染料，使得我国的染料工业从仿制、复制而跃入独立发展的新阶段。以后随即在全国技术力量的协助下，在大家无比的冲天干劲下，终于在短短几个月的时间内迅速地全面超过了英国、瑞士和西德。事实证明，在党的领导下，我们完全有可能在较短时间内赶上或超过世界水平。现在我们上海的染料工业不但制成了普通型的活性染料，并制成了有各种类型的新型活性染料，并且都已正式投入生产，可以供应全国。为了能使各界对活性染料有初步的了解起见，特将活性染料的性能以及上海印染工

业使用国产活性染料的初步操作經驗，簡要編写成这一个小册子，仅供各地研究参考，由于个人水平关系，以及本类型染料还剛出現不久，尚須繼續摸索探討。

二、活性染料的簡介

(一) 活性染料的定义

普通染料在染色时，染料与纖維只不过是一种物理的吸附现象，如直接染料在染棉纖維时，它的染色作用的發生是由于染料与纖維素上羟基中的氧或氢發生氢键的緣故。如酸性染料染羊毛时，酸性染液中的染料分子先行扩散而渗透至纖維組織中，然后与毛纖維上的官能基——氨基中和而發生染色作用。

活性染料則完全不同，染料的分子内部有一个活性基团，当此染料进入纖維后，此一活性基团能与纖維上的适当官能基团起化学性的結合，使染料与纖維化成为一个化合物，不再分离。当染料应用于棉纖維时，染料分子中的活性基和纖維素纖維上的羟基發生化学的鍵合作用而生成纖維素醚，醚鍵的鍵能达 61.44 仟卡/克分子，产生了永久性的結合。应用于蛋白質纖維时，染料分子中的活性基和蛋白質纖維中的氨基产生化合作用，生成染料的胍胺基化合物。同理染料应用于合成纖維如尼龙等，染料的活性基亦能与纖維的酰胺基产生永久性的鍵合作用。其机理如下：

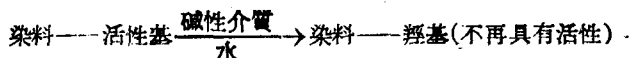
染料——活性基+羟基——纖維素 $\xrightarrow{\text{碱性介質}}$ 染料——氧——纖維素

染料——活性基+氨基——毛纖維 $\xrightarrow{\text{碱性介質}}$ 染料——胍胺

基——毛纖維

活性染料在染色时，除产生上述主要化学反应外，亦产生部分少量的副反应。染料分子内部含有可溶性的磺酸基，在碱性介質的固定情况下(即染料与纖維起化学鍵合)，由于有部分染料的活性基团未及和纖維起化学結合前已与水起水解作用。

生成与纖維无亲和力并与纖維不能再起化学作用的副产物，染料——羟基，此副产物能溶于水，可用皂液或水自染色的纖維上洗去。活性染料的水解机理如下：



染色碱固时，活性基的水解程度(即副反应)视染色之对象不同而有所区别，一般不超过 30%，如棉为 25~30%，絲光布 20~25%，粘胶纖維 10~15%。活性染料与纖維和水的反应速度如图 1 所示。总之活性染料的结构可以用通式 $S-R-X$ 来表示，其中 S —为促使染料溶于水的磺酸基， R —为染料的有机分子， X —为活性基。在中性浴中，染料分佈在纖維和溶液中間，加碱后，染料便开始与水和纖維起反应(見圖 1)，染料与纖維的反应在任何温度下都进行得很快。在反应的头几秒钟內轉移到纖維上的染料由平衡中消失，而纖維則繼續吸附染料。被补充吸附的染料量决定于染料对纖維的扩散速度和与水的反应速度之間的比例。在不太高的温度下，染料能全部被吸附。

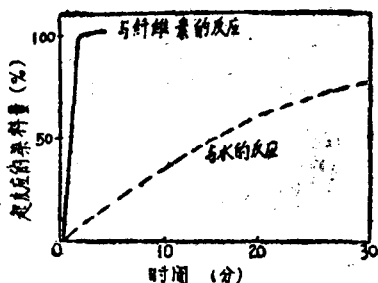


圖 1 活性染料与水和纖維起反应的相对速度

在活性染料对纖維的亲力和由于染料与纖維化合而成的顏色堅牢度之間並沒有直接关系。然而染色方法和染料与水的副反应却对顏色的堅牢度起着重大的影响。采用对纖維亲和力低的染料时，所得之水解副产物对纖維的亲合力亦低，它很易从纖維上洗掉，不易沾污白色纖維素材。使用能被纖維素纖

纖維高度吸收的染料時，其水解副產物對纖維的亲和力也很高，難以從纖維內洗淨，因而在日常洗滌時這種染料會沾污白色的素材。

活性染料基本上屬於吸收性很低的染料，染色時添加食鹽能使染料的吸收率提高，此外染料對纖維的擴散系數極大，較一般直接染料要大10~20倍。因此這種類型的染料能很好地滲透到纖維的內部。

(二) 染料與纖維起化學結合的幾點事實證明

1. 活性染料由於具有磺酸基— SO_3H 而易溶於水，如果將棉布浸以活性染料的溶液並乾燥後，再經水洗時則染料將全部由纖維上褪掉。如果將浸透了染料溶液的布用鹼液處理之後，大部分染料便固定在纖維上，即便是在肥皂液中沸煮也不會褪掉。染料分子中含有的磺酸基在此時竟能轉化為不溶解物質，這只能用它與纖維素發生反應來作解釋。

2. 凡是由於直接染料、還原染料或偶氮染料染出的棉布，均可使其染料溶解於吡啶或氯仿內而褪色，而活性染料却不能。

3. 聚乙烯醇按其反應能力來說與纖維素相似。將活性染料的聚乙烯醇溶液與飽和鹽的苛性鈉溶液混合一起，能生成一種甚至在沸騰時也不溶於水的薄膜。用同樣方法所制得的酸性染料或直接染料的薄膜卻能很快地溶解。

4. 在銅氨溶液中，由活性染料染色的纖維素能膨脹，但不溶解；而由直接染料染色的纖維素卻極易溶解，這是說明纖維素的羥基與活性染料起了反應，因而才改變纖維的溶解度。

5. 活性黃R能染纖維是因為該染料中有偶氮基。纖維上的染料可以用保險粉還原，同時生成二種氨基的產物。其中的

一种还原产物不能被水洗掉，它可以在纖維上进行重氮化并能与乙萘酚偶合显色。还原和重氮化可以多次进行。这也証明了活性染料与纖維的化学結合。

(三) 活性染料的性能

1. 驚人的堅牢度、鮮艷的色澤 大部分的活性染料其吸收光譜曲綫較為簡單，因此染料色澤也非常鮮艷純正，除三苯基甲烷的鹽基染料可比擬外，非一般染料所能望及。由於染料在染色後能與纖維起化學的結合，因而給染料帶來了驚人的堅牢度，特別如濕處理牢度等，像皂漿、汗漬、水浸、摩擦、干洗、熱熨、樹脂整理等均極其高超，遠遠超過以往任何類型染料。即使耐洗牢度負有盛名之還原染料、硫化染料及冰染料等亦不能相比，因為這些染料在染色時都是通過機械的或物理的方法使染料保存在纖維中。活性染料的耐晒牢度（亦稱日晒）亦極高超，可與素負盛譽的銅鹽染料及陰丹士林染料媲美，真所謂鮮艷堅牢二者兼得。

2. 應用範圍 普通的染料一般只適宜於染一種或少數幾種纖維，如酸性染料只宜於染絲、毛等，而不適用於染棉；硫化染料、直接染料、陰丹士林等還原染料一般適用於植物性纖維，而不適於動物纖維；擴散性染料只宜於染聚酰胺纖維如尼龍等，而不適於其它纖維。但活性染料則不同，只要纖維本身含有適當官能基團，能與染料分子內的活性基團起化學作用，都可進行染色，如植物纖維（即纖維素纖維）中的羥基，動物纖維（即蛋白質纖維）中的氨基，合成纖維（即聚酰胺類纖維）中的酰胺基都可與活性染料中的活性基團起化學作用，使染料與纖維結合為一，所以除聚丙烯腈及滌綸外（此二類纖維均為封閉結構的合成纖維，無可與染料活性基結合的適當官能基

团)，如棉、毛、絲、榨蚕絲、粘胶、人造棉、人造絲、人造毛、野生植物纖維、合成纖維（如尼龙6、尼龙11、尼龙66）及它們的混紡織物等都可用活性染料染上堅牢漂亮的顏色。

3. 簡便的染色方法 活性染料的染色过程包括两个步骤：染料溶液的浸染和在碱的存在下染料与纖維的化学反应。它的染法極為簡便，首先将要染色之纖維放入中性的染液中，在電解質存在的情況下進行染色，使染料分子迅速地被吸收并擴散到纖維之內部，然后将此已浸染过的纖維放入碱性溶液中进行固定，此时染料中之活性基即开始和纖維上的适当官能基团發生化学的鍵合反应，使染料分子与纖維結成一体，然后将已染色并固定完畢之纖維进行充分的洗滌，除掉染料在固定过程中發生水解的副产物即成，本染料亦可在室溫进行染色和固定，即所謂“冷染”，这样就可使印染厂節約大量的蒸汽，同时也改善了劳动保护。活性染料特別适用于連續染色，对印花更為簡便，現簡舉一例：将布浸軋活性染料、碳酸氫鈉、盐及尿素的混合液，用滾筒式或熱風干燥机烘干，然后进行汽蒸、洗滌、再干燥之即成。总之这种染料的染色方法并不需要特殊設備，一般染厂及印染厂的設備不但都可加以利用，并且还可大大地提高生產能力。

4. 超过了以往任何类型染料 在活性染料出現之前，阴丹士林等还原染料被視為最佳之高級染料，可是現在相比下来就未免相形見拙。还原染料对纖維具有过高之亲和力，染色不易均匀，渗透力不佳，染色过程中的工艺要求很高，稍一不慎即易出染疵，非一般印染厂尤其是小型的染坊所能掌握。在染色过程中須先用保險粉等先将染料还原成隱色体，这样对于纖維之物理强度損伤很大，某些阴丹士林还有严重的脆布現象。由于还原染料的分子較大，透染力弱，織物染后均易發生白芯。

現象，并且不宜于高濃度染色。陰丹士林是以堅牢度著稱的，可是它的摩擦牢度不夠高，重複洗滌牢度也不夠好，它的使用範圍也很狹窄，并且染料的价格也極為高昂。活性染料由于分子小，擴散系数大，對纖維的亲合力低，勻染性及透染力極佳，染法簡便，應用範圍廣泛，織物染色后對纖維的物理强度絲毫不受損傷，至于堅牢度方面除耐晒牢度相似外，其它牢度都遠較优越，特別是重複洗滌牢度及摩擦牢度等更遠非还原染料所能比擬，在鮮艷度方面也趨而過之。此外活性染料之制备过程遠較还原染料簡單，因此价格低廉，成本与一般直接染料相似，价格只及到目前市上高級染料如还原、可溶性还原、酞菁、銅盐等染料之10~30%。

此外如直接染料、酸性染料等染色虽亦較方便，可是堅牢度殊難令人滿意，硫化染料价格虽低，但色光黯暗，應用範圍狹窄，且亦有脆布現象。冰染料的色澤虽尚佳，惜其牢度、使用範圍不夠令人滿意，其染法亦較麻煩，較難掌握。

总之活性染料好似結合了以往各种类型染料的大多数优点于一身，真不愧被誉为目前世界染料工业的最新技术成就，合成染料的发展新方向。

三、活性染料的应用

(一) 普通型活性染料

1. 概述

普通型活性染料是屬阴离子性，在水中極易溶解，某些牌号的活性染料对于硬水有敏感性，須事先用曲立龙 B (Trilon B) 或六偏磷酸鈉进行軟水处理。各种牌号之活性染料可相互混合，亦可与阴离子性与非离子性之渗透剂配合，但不能与阳离子性染料或渗透剂混合使用。本染料对植物纖維之亲和力不高，并具有高度可溶性，故極适宜于染色技术中需軋染者，例如連續性染色法、軋染后用卷染机固色法或繩状染布机固色法。此外由于染料之渗透力甚佳，故染品極少有色澤头尾不符之弊。

活性染料分子内部拥有能与纖維起化学鍵合的活性基团，因此貯藏及保存必須有良好的条件，应尽量避免潮湿、高温以及碱性物等接触，以免活性基分解，在一般良好的貯藏保存条件下，染料的稳定性甚佳。在溶解染料配制染液时，应先用冷水将染料調成浆状，然后用 $30^{\circ}\sim 50^{\circ}\text{C}$ 之热水稀釋之，必要时染液內可加入尿素等助溶剂或其它浸潤剂。染液在 $< 50^{\circ}\text{C}$ 的情况下甚稳定，可保持数小时以上，但必須注意，此染料溶液絕對不能沸煮。在染色或軋染前絕對不可混有如燒碱或純碱等之强烈碱性物，以免分解失效。

活性染料对金屬离子（如銅或鉄）具有不同程度之敏感性，如不能避免使用此种金屬所制之工具时，須用适当之金屬分离剂如 E.D.T.A. 或复合多磷化物（如 Calgon 等），但使用此类絡合剂时須要审慎，如过量使用会降低染料之得色量。

本染料对防縮防皺处理无影响，对加硫过程（即織物染色后須施行塗胶硫化者）亦不受影响。染料在纖維染色后虽經長久露置日光下，其張力与未經染色之纖維比較毫无分別。在湿润时，露置于阳光下亦无变化，故无接触褪色感应。对于不平滑之織物及死棉，本染料具有尚良好之遮盖力。

2. 植物性纖維的染色

（1）間歇式染法 活性染料在植物纖維上染色，可用普通染色机械而施行間歇式染法，但使用时应注意下列事項：

甲、活性染料只須配合電解質如食盐或元明粉便可直接染于植物纖維，但盐量濃度应严格控制在一定标准，以免前后各批染出之色澤有深淺不同之区别。

乙、冷染可得最大吸收力，热染則反会使得色量降低。

丙、染料是借碱性物而固定結合在纖維上，所用之碱性物以溫和之稀碱液为最佳。

丁、色澤的耐洗性能对于染料与纖維之化学結合程度有关，同染色后之洗滌完全程度亦有極大之关系。

戊、染料在染色的第一阶段（染浴中还未加入碱性物）有优良匀染性，但在加入碱后，染料已固定在纖維上，不能使斑染之色澤再行匀染。

A. 染色与固定 染料放入染浴后充分攪拌至完全溶解，然后将已經良好煮煉之織物放入冷染（室溫）30~45分鐘。織物进入染浴15~30分鐘后，分两次加入食盐或硫酸鈉，以增进染料的吸收程度，然后再分1~2次加入适量之純碱，以加速染料与纖維的反应，此时染料的吸收率即显著增加，然后染品在碱性冷染浴內施染45~60分鐘，在此阶段內大部分染料和纖維起鍵合反应而产生堅牢色澤，然后将染品上未固着之染料用溫水淋洗及皂煮尽行洗濯干淨。

間歇式染法時食鹽（或元明粉）及純鹼之適當濃度：

色 澤 濃 度	食鹽或（元明粉） 每千份染液之用量	碳 酸 鈉 每千份染液之用量
淺色 <0.5%	10~20份	1~5 份
中色 0.5~2%	20~30份	5~10份
深色 2~10%	30~60份	5~10份

如在卷染機上染色而用短濃液時，應照上列之最高分量。

B. 皂煮洗濯 染色後，染品須充分洗濯，以除去未固定的染料及纖維上剩餘之鹼性物。洗濯程序如下：

a. 用冷水及溫水先後將染成品充分強烈洗濯。

b. 用皂液（皂片 3 克/升、純鹼 2 克/升）在 $85^{\circ}\sim 100^{\circ}\text{C}$ 處理 15~30 分鐘。

c. 再用熱水及冷水充分洗滌。

d. 脫水烘乾。

洗濯工作不必在原來染色機上進行，只須將染成品經過冷水一次洗濯後，便可取離染色機，以待皂煮洗滌，在放置其間染料無調移之弊。

本法染色適用於開口染缸或絞紗染色機染絞紗，在繩狀染布机上染針織品、布料及梭織品，在卷染機上染布疋，在循環染液机上染紗團。

（2）軋染法

用繩狀染色法或卷染法染梭織品均能產生優良效果，但對粗厚或結實之布疋或用高拈度紗所織成之布或表面不夠光滑之布則不能得到優良之透心力及勻染性，在此情況下最適宜採用軋染法。本法是將布疋用活性染料染液浸軋，然後用食鹽

(或元明粉)及碳酸鈉之冷溶液在繩狀染色機或卷染機上進行固定。用此法染成之布疋美觀而色澤均勻，且對紡紗及織布時所造成之不規則狀態具有優良遮蓋力，色澤并未頭尾不符、左右不對之弊。並且設備適當之印染廠採用軋染法，其工作時間遠較繩狀染色法或卷染法為節省。

甲、軋染液配方

染 料	5~40 克/升
尿 素	0~50 克/升
鹽	10~50 克/升
軋染溫度	30~50°C

乙、染色固定 布疋浸軋後移往繩狀染布機或卷染機上，機內先貯冷水及食鹽，將染品轉動 15~30 分鐘，然後加入適量純鹼，繼續轉動 1 小時，而後照常法洗濯及皂煮。如因軋染機械不良而產生不均色澤，在染色第一階段時（未加入純鹼前），自能調整其不均程度而回復勻染，及至第二階段時（即機內已加入純鹼後），染料與純鹼發生反應作用，色澤因而牢固，如產生斑染不能再行修正。

軋染後固定所用之鹽（或元明粉）及純鹼之適當濃度：

色 澤 濃 度		食鹽 或 硫酸鈉 每千份染液的含量	純 鹼 每千份染液的含量
淺色	<0.5%	10~20份	1~3 份
中色	0.5~2%	20~40份	5~10份
深色	2~5%	40~60份	5~10份

丙、皂煮洗濯 染色及固定完畢後，將染品照常法充分洗滌，然後進行皂煮（方法與間歇式染法類同）。

丁、色光之調整 活性染料可加入碱性固定浴内进行色光之調整；但每次加入之染料至少須施染 15 分鐘，使其充分吸收。

(3) 連續式染法

活性染料染色于植物纖維上有下列數種連續式染法：

甲、重碳酸鈉軋染法

染料浸軋

+ → 烘 干 → 洗 濯

碱性固定剂

本法所採用之重碳酸鈉其本身之碱性并不足以使色澤牢固或將染料分解，但借热力所分解出之碱性物最适合作此染料固定媒介。

A. 軋染液的配制 將染料用冷水調成漿狀後，用 40°C 之水稀釋之，然後溶解于所用水量之一部分，繼續按下列配方次第加入滲透剂、防止調移剂及重碳酸鈉等，最後將軋染液增加至總需求量。

軋染液配方（每升軋染液內之含量）

活性染料	滲透剂 (如胰加潔 T)	防止調移剂		重碳酸鈉
		元明粉或海藻酸鈉		
<10克	2~5克	5~20克	2克	5~10克
10~20克	2~5克	5~20克	2克	20克

B. 軋染 將已煮煉之干布在 $20^{\circ}\sim 30^{\circ}\text{C}$ 之染液內進行軋染，將軋輾間之壓力加強，使染液充分擠出至染品僅能保留最小量之染液。為避免色澤或有輕微頭尾不符之弊，軋染槽以最細為佳，並將槽內染液容量保持一定。所制染液最好不超過