

染料化学

下册

染 料 化 學

下 冊 染 料 學

王 世 椿 著

江苏工业学院图书馆
藏 书 章

中 國 科 學 圖 書 儀 器 公 司

出 版

內 容 提 要

本書繼上冊之後，為染料化學之第二篇，專論染科學。除分類討論各類染料的合成外，並結合染料的分子構造，討論其對於顏色及染色性能的關係，不但可使染色工作者全面瞭解其技術業務，且亦可作為印染工作者的重要參考資料。每章均附有很多參考文獻，使讀者可求得更詳細的參考資料。

本書可作為大學染料化學的教學用書，亦可供染化工廠的工作者參考之用。

染 料 化 學 (下冊)

著 者 王 世 椿

出 版 者 中 國 科 學 圖 書 儀 器 公 司

印 刷 上 海 延 安 中 路 537 號 電 話 64545

上 海 市 書 刊 出 版 業 營 業 許 可 證 出 〇 二 七 號

經 售 者 新 華 書 店

★ 有 版 權 ★

C. 44—0.15 374 千字 開本：(762×1066) $\frac{1}{16}$ 印張：21.00

新定價 ¥ 29,000 1954年9月初版第1次印刷 1—1500

目 錄

第二編 染料學

第十二章	有機化合物的化學構造和吸收光譜的關係	189-211
第一節	光的顏色和補色	189
第二節	歷史上關於有機染料的構造與顏色關係的學說概述	190
第三節	顏色深淺濃淡的定義及其表示的方法	197
第四節	染料的分子構造和吸收光譜的關係	200
第十三章	染料之分類,命名,及構成染料之各項條件	212-225
第一節	染料的化學分類	212
第二節	染料的應用分類	218
第三節	染料的命名概論	221
第四節	構成染料的各項條件概述	222
第十四章	亞硝基染料和硝基染料	226-229
第一節	亞硝基染料	226
第二節	硝基染料	228
第十五章	偶氮染料之一,重氮化和偶合	230-253
第一節	重氮化反應	230
I.	芳香胺類之重氮化反應,重氮化合物的分類,和重氮化反應的反應機轉	230
II.	一般芳香胺類的重氮化處理	232
III.	具有負性基的芳香胺類的重氮化	233
IV.	具有磺酸基及羧基的芳香胺類的重氮化	235
V.	羥基胺類化合物的重氮化	236
VI.	具有二個氨基的芳香胺類的重氮化	238

VII. 雜園類氨基的重氮化·····	240
VIII. 重氮化合物的性質概論·····	241
第二節 偶合反應·····	242
I. 偶合反應的定義和偶合劑·····	242
II. 偶合反應的反應機轉總說·····	243
III. 應用酚類作為偶合劑的偶合反應·····	243
IV. 應用芳香胺類作為偶合劑的偶合反應·····	245
V. 應用氨基萘酚磺酸作為偶合劑的偶合反應·····	247
VI. 應用具有活性甲烯基的化合物作為偶合劑的偶合反應·····	249
VII. 其它能進行偶合反應的化合物概述·····	251
VIII. 各項影響偶合反應速率的因素概述·····	251
第十六章 偶氮染料之二,一般偶氮染料·····	254-273
第一節 偶氮染料的構造概述·····	254
第二節 偶氮染料的生成和分類·····	257
第三節 含偶氮基的酸性染料·····	265
第四節 含偶氮基的酸性媒染染料·····	268
第五節 作為色澱,顏料及油類着色劑用的偶氮化合物·····	271
第十七章 偶氮染料之三,直接染料·····	274-300
第一節 直接染料概說·····	274
第二節 直接染料的合成和構造·····	275
I. 從聯苯胺及其衍生物的肆氮化物合成的直接染料·····	275
II. 從二個不直接連接的對氨基苯類的肆氮化物合成的直接染料·····	281
III. 具有其它特殊結構的偶氮直接染料·····	286
第三節 染料對纖維素具有親和力的原因·····	291
第十八章 偶氮染料之四,不溶性偶氮染料·····	301-335
第一節 不溶性偶氮染料概說·····	301

第二節	不溶性偶氮染料的偶合劑·····	303
第三節	不溶性偶氮染料的重氮劑·····	315
第四節	印花用不溶性偶氮染料之一,「快堅」和「快素」染料·····	322
第五節	印花用不溶性偶氮染料之二,「快蒸」染料·····	326
第六節	暫溶性印花用不溶性偶氮染料·····	332
第十九章	噻唑染料和對稱二苯乙烯染料·····	336-344
第一節	噻唑染料·····	336
第二節	對稱二苯乙烯類染料·····	340
第二十章	二芳基甲烷染料和三芳基甲烷染料·····	345-360
第一節	二芳基甲烷類染料·····	345
第二節	三芳基甲烷類染料之顏色與化學構造的關係·····	347
第三節	具有二個氨基的三芳基甲烷染料·····	350
第四節	具有三個氨基的三芳基甲烷染料·····	354
第二十一章	二苯駢呋喃染料·····	361-371
第一節	螢光黃類染料·····	361
第二節	羅達明類染料·····	365
第三節	其它二苯駢呋喃類染料·····	369
第二十二章	吡啶染料和吡嗪染料·····	372-384
第一節	吡啶染料·····	372
第二節	吡嗪類染料概說及鹽基性與酸性吡嗪類染料·····	377
第三節	苯胺黑,醇溶性吡嗪藍色染料及吡嗪黑色染料·····	379
第二十三章	噁嗪染料,二噁嗪染料,及噻嗪染料·····	385-392
第一節	噁嗪染料·····	385
第二節	二噁嗪染料·····	386
第三節	噻嗪染料·····	389

第二十四章 硫化染料及硫化還原染料..... 393-407

- 第一節 硫化染料概說..... 393
- 第二節 黑色硫化染料..... 395
- 第三節 藍色硫化染料..... 396
- 第四節 其它各色硫化染料..... 400
 - I. 黃色和橙色硫化染料..... 400
 - II. 綠色和草綠色硫化染料..... 401
 - III. 紅色和紫色硫化染料..... 402
 - IV. 棕色硫化染料..... 403
- 第五節 硫化還原染料..... 404

第二十五章 靛系染料..... 408-435

- 第一節 靛系染料的分類和命名..... 408
- 第二節 靛青類染料..... 411
- 第三節 硫靛類染料..... 421
- 第四節 2, 吡啶 2', 苯駢噻吩靛類染料 426
- 第五節 各項不對稱的靛類染料..... 431
 - I. 靛紅類染料..... 431
 - II. 3, 吡啶 2' 苯駢噻吩靛類染料 432
 - III. 半靛結構類染料..... 433

第二十六章 蒽醌還原染料及其他醌類還原染料 436-486

- 第一節 概說..... 436
- 第二節 醌胺類和亞胺類蒽醌還原染料..... 439
 - I. 醌胺類蒽醌還原染料..... 439
 - II. 亞胺類蒽醌還原染料..... 442
- 第三節 吡啶類蒽醌還原染料..... 444
- 第四節 藍蒽醌類染料..... 448
- 第五節 黃蒽醌和茈蒽醌類染料..... 455

I.	黃蔥酮類染料·····	456
II.	芘蔥酮類染料·····	456
第六節	二苯駢蔥酮類染料·····	460
I.	紫蔥酮及其鹵化物·····	461
II.	硝基紫蔥酮·····	463
III.	克力登寶石綠類染料·····	464
IV.	異紫蔥酮類染料·····	466
第七節	吡啶酮類染料和硫代嘧啶類染料·····	467
第八節	具有噻唑結構的蔥醌還原染料·····	470
第九節	具有其它結構的蔥醌還原染料·····	474
第十節	其它醌類還原染料·····	480
第二十七章	溶性還原染料·····	487-495
第一節	概說·····	487
第二節	溶性還原染料的合成·····	491
第三節	藍蔥酮類的溶性還原染料·····	493
第二十八章	具有蔥醌結構的媒染染料和毛用染料·····	496-513
第一節	蔥醌上替代基團對顏色的關係·····	496
第二節	具有蔥醌結構的媒染染料·····	499
第三節	具有蔥醌結構的毛用染料·····	503
第二十九章	醋纖染料·····	514-533
第一節	概說·····	514
第二節	分散性醋纖染料·····	516
第三節	可溶性醋纖染料·····	525
第四節	不溶性醋纖偶氮染料·····	529
第三十章	酞酞藍系染料·····	534-541
第一節	酞酞藍及其類似體·····	534

第二節 酞酞藍系染料的合成.....	537
第三十一章 喹啉染料和藍型染料	542-547
第三十二章 染料促進光對纖維素的脆化現象.....	548-555
第一節 染料促進光對纖維脆化現象概說.....	548
第二節 促進脆化現象與染料分子構造的關係.....	549
第三節 促進脆化現象的原因.....	554

第二編 染料學

第十二章

有機化合物的化學構造和 吸收光譜的關係

第一節 光的顏色和補色

光和宇宙線， γ 線，X線，紫外線，赤內線，無線電波，都屬於電磁波一類。光在電磁波中的波長範圍，是從 $4000\text{\AA}$ 到 $8000\text{\AA}$ ($1\text{\AA} = 10^{-10}$ 公尺)，大於紫外光線，小於紅內線。

在光的範圍內，由於波長的不同，表現着不同的顏色，下表為光的波長和其顏色的關係：

波長範圍 $\text{\AA}$	光的顏色	補色
4000—4350	紫	黃綠
4350—4800	藍	黃
4800—4900	綠藍	橙
4900—5000	藍綠	紅
5000—5600	綠	紫紅
5600—5800	黃綠	紫
5800—5950	黃	藍
5950—6050	橙	綠藍
6050—7500	紅至紫紅	藍綠

一種波段的光，能與另一種一定波段的光混合，生成白色，這樣，這二種光便相互稱為補色。例如波段在 $5500\text{\AA}$ 左右的黃光，如與波段在 $4250\text{\AA}$ 左右的藍光混合後，成為白光，於是這二種光線便互為補色。在上表中，每一種一定波長的光和其特有的一定波長的作為補色的光混合後，都成為白色。

太陽發射的可視光部份，和白熾黑體所發的可視光部份，包含着全部可視部

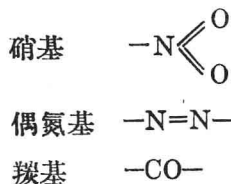
份光的各種波長（太陽光譜中存在着的狹黑線不計），因而成為無數對補色的混合光，因此我們看來都是白色。假如從此類白光中移去一段波長的光線，則此一混合光線就不再顯出白色而顯出被移去光線的補色。例如我們如在一種具有各種光波所成的白光中，移去波長為 $5300\text{\AA}$ 左右一段的黃綠色光線，那末這整個的光即不再顯出白色，而顯出 $5300\text{\AA}$ 光波的補色——約相當於 $4000\text{\AA}$ 一段波長的紫色，這是因為在這一光線中雖然還存着無數對補色所成的白光，但因為 $4000\text{\AA}$ 一段波長的紫光失去其補色，所以紫色被顯著出來了，白光中含有紫光，整個光色便帶紫色了。

各種物質在白光下顯出顏色，原因是很多的，但是最重要的，却是將白光中的一部份光線吸收，而將其補色顯示出來。染料遇白光而顯出顏色，主要原因即是因為染料吸收了白光中的一部份光線，而顯出被吸收光線補色的緣故。

第二節 歷史上關於有機染料的構造與 顏色關係的學說概述

染料是整個有機化合物的一類，大部份的有機化合物，都是沒有顏色，而這類有機化合物却具有各種不同的顏色，在以前便有很多化學家對這些有色有機化合物的化學構造進行研究，在解決了很多的有關染料的化學構造後，便有人用歸納的方法，指出了很多染料在分子構造上的共同點，和構成有色有機化合物的一些必要條件，這樣，對染料的研究和發展起着一定的推進作用。早在 1868 年，葛拉勃和李勃曼⁽¹⁾即指出能吸收可視光線的有機化合物，具有某種程度的不飽和性是必需的，至 1876 年惠脫⁽²⁾便首創有名的發色團學說[1]，這一學說直至現在還被廣泛的應用着來解釋染料的構造和顏色的關係。

惠脫的學說，認為有機染料，至少須有某些不飽和基團存在時，始能現出顏色。他將這些基團稱為發色團⁽³⁾，他當時認為下列三種係發色團：



(1) Graebe 和 Liebmman

(2) Witt

(3) chromophore

但隨着這一學說的發展，又添了以下幾個發色團：

亞硝基 $-\text{N}=\text{O}$

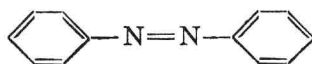
氧化偶氮基 $-\text{N}=\text{N}-$
 $\parallel$
 O

硫羰基⁽¹⁾ $>\text{C}=\text{S}$

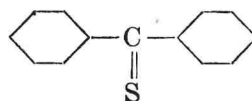
乙烯結構 $>\text{C}=\text{C}<$

氮甲炔基⁽²⁾ $-\text{CH}=\text{N}-$

但是並不是所有的有機化合物含有發色團後，便都能生成顏色，這些發色團必須要連結在具有一些特殊構造的碳氫化合物上，方能發出顏色。此類碳氫化合物絕大多數屬芳香烴類。具有發色團的芳香體，便有顏色出現，因名之為發色體⁽³⁾，例如

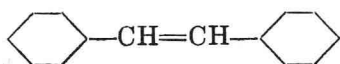


橙色

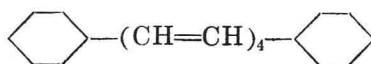


藍色

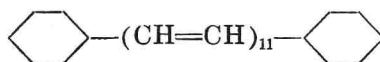
但有時由於發色團的發色力較弱，需要幾個發色團並存時，始能顯出顏色，例如：



無色



杏黃色



紫黑色

發色體雖然有色，但不一定與各類纖維有親和力，可以用作染料。但是發色體上如具有某一些基團時，則不但能使發色體取得作為染料的條件，而且有一些基團尚有使染料顏色轉深的效能。惠脫的學說中稱此類基團為助色團⁽⁴⁾，下為主要之助色團：

I. 能賦予發色體成為染料的條件並有深色作用的助色團：

OH , OR , NH_2 , NHR , NR_2 , Cl , Br , I 等

(1) thiocarbonyl group

(2) azo methine group

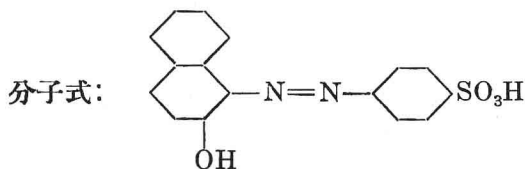
(3) Chromogen

(4) auxochrome

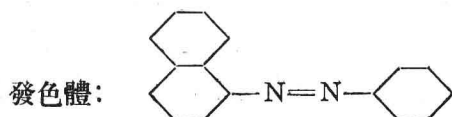
II. 能賦予發色體以作為染料的條件然無顯著顏色影響的助色團：

$-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_2\text{NH}_2$, $-\text{CONH}_2$ 等

絕大部份的染料,都可用這一學說分析其發色團,發色體及助色團,茲以“橙紅 II”為例,分析如下:



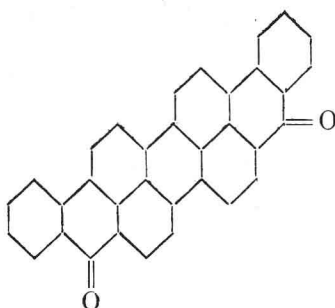
發色團: $-\text{N}=\text{N}-$



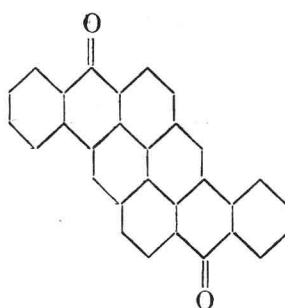
助色團: I. $-\text{OH}$ (深色作用)

II. $-\text{SO}_3\text{H}$ (賦予發色體以水溶性及對蛋白質纖維的親和力)

但是助色團有時並非絕對不可缺的,例如有一部份還原染料,如紫葳酮⁽¹⁾和芘葳酮⁽²⁾等,並無任何助色團存在,却是顏色很深和對棉纖維親和力很好的染料:



紫葳酮



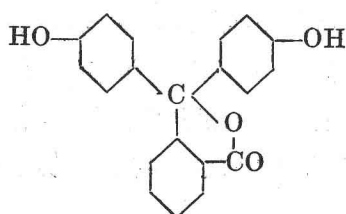
芘葳酮

在解釋有機化合物發色原因的歷史上重要的各種學說中,除了惠脫的發色團學說外,其次要算是 1888 年阿姆司脫郎⁽³⁾的醌型學說了[2]。這一學說的要點,認為最簡單的苯醌本身,即是黃色,其他化合物只要能生成醌類的結構,都是有色的。有很多的例子,如酚酞由無色轉成紅色,即是由於醌型結構的生成,而三苯甲烷類染料及螢光黃類染料之所以在強鹼溶液或強酸溶液中失去顏色,也是由於這些染料在這些條件下喪失了醌型構造的緣故,其具體的變化如下:

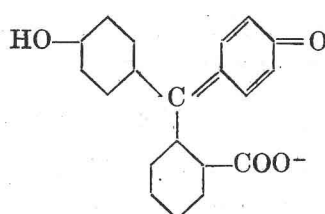
(1) violanthrone

(2) pyranthrone

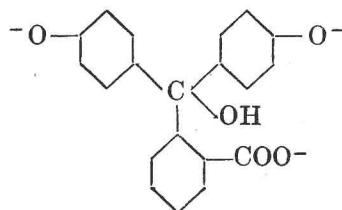
(3) Armstrong



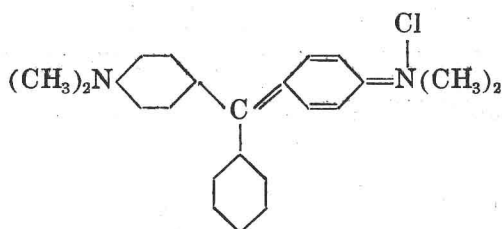
酚酞(在酸液中)無色



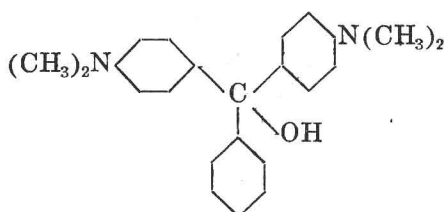
酚酞在鹼液中成醌型現紅色



酚酞在濃鹼液中喪失醌型又成無色



孔雀綠,因具醌型,成深綠色



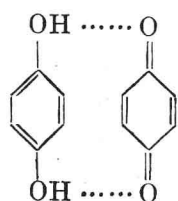
醌型消失,無色沉澱

大部份的染料,包括偶氮染料在內,雖然在顯出深色的時候,都具有醌型構造,但是同具一個醌型構造,顏色的深淺濃淡却可相差懸殊,可見醌型構造並不是有機化合物發色的唯一因素;而不可能具有醌型構造的有色化合物,為數亦不少,例如偶氮苯和 $\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{C}_6\text{H}_5$ 一類有色化合物,是很難具有醌型結構的。由此可見醌型結構,並不是有機化合物發色的必要條件。

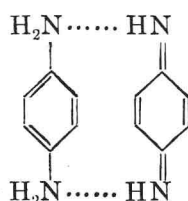
又有人認為某一類染料的發色,是由於存在着與苯配合苯二酚⁽¹⁾類似的構造

(1) quinhydrone

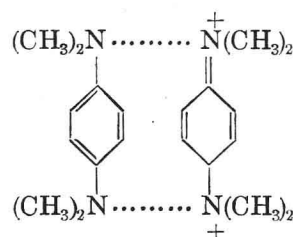
的原因[3]。他的理由是苯醌雖是有色，但並不深(黃色)，而對苯二酚是無色的，但二者等分子所生的加成化合物——苯醌合苯二酚——却是顏色很深的暗綠色化合物。其他如對苯二胺⁽¹⁾和它的醌型氧化物，等分子所生的加成化合物，係屬紅色，稱為「華爾斯探紅」⁽²⁾，而對二(二甲氨基)苯⁽³⁾和它的醌型氧化物等分子所生的加成化合物，係屬藍色，稱為「華爾斯探藍」⁽⁴⁾。它們的分子式如下：



苯醌合苯二酚深綠色

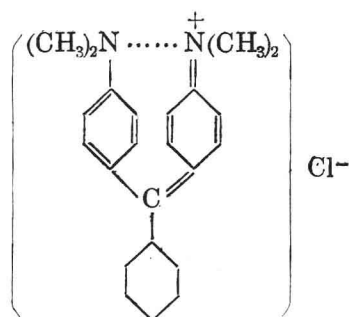


華爾斯探紅

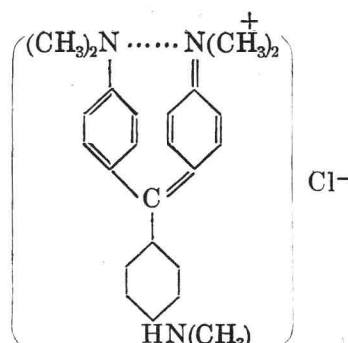


華爾斯探藍

於是他們便認為有很多染料，尤其是三苯甲烷類染料和螢光黃類染料，是分子內部存在着與上述加成化合物類似的結構而產生發色現象的，例如孔雀綠和甲基紫的所以有很深的顏色出現便是由於和「華爾斯探藍」有着類似的分子結構的緣故：



孔雀綠



甲基紫

事實上，苯醌合苯二酚，華爾斯探紅和華爾斯探藍及其他類似的氧化還原指示劑之所以具有很深的顏色，主要是由於與一種游基化合物——半醌體⁽⁵⁾化合物成平衡的緣故。也就是說，醌型化合物及其還原體的等分子加成化合物的所以具有深色，是由於游基的生成：

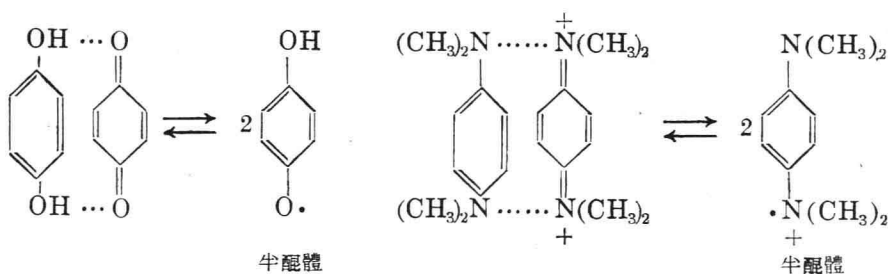
(1) *p*-phenylene diamine

(2) Wurster's red

(3) tetramethyl-*p*-phenylenediamine

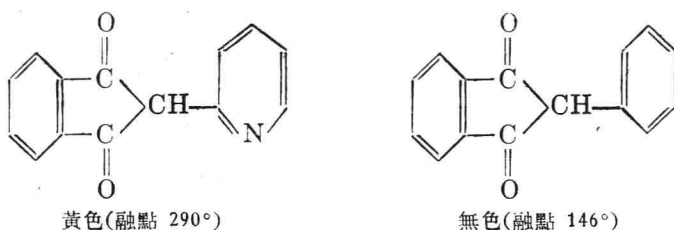
(4) Wurster's blue

(5) Semiquinones

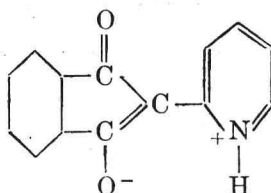


但是絕大多數的染料，經系統的研究，我們在目下已可知道發色原因主要並不是由於半醌體或其他游基化合物的生成(見本章第四節)。即使上面所舉的孔雀綠和甲基紫二個例子，在外觀上似乎很象「華爾斯探藍」，但是由於其在氫氧化鈉的溶液中能生成無色的色基，和在強酸中轉成淡黃色，我們可以看出其發色的原因並非由於半醌體或其他游基化合物的生成，雖然這類染料在還原的過程和醌類化合物一樣，有生成半醌體的可能，但這是與其本身發色的原因沒有關係的。

至 1924 年狄爾山⁽¹⁾提出了所謂「成鹽學說」⁽²⁾，認為許多染料的有顏色，是由於鹽類的生成，至少鹽類的生成是能增加顏色的深度的。他指出對硝基苯酚是無色的，隣硝基苯酚也不過微黃色，但它們的鈉鹽却都是深黃色。至 1932 年庫因⁽³⁾[4]認為大部份的染料，本身便是具有二極的離子⁽⁴⁾，也就是說，染料本身是以內鹽形式存在的。他舉出了一些在化學構造上極其相似的化合物，但是顏色的有無却可決定於是否能成為內鹽。例如吡啶黃⁽⁵⁾和 2-苯基苯駢丙二酮⁽⁶⁾的構造式極為相似，但后者却並無顏色：



他認為吡啶黃的構造式，應該寫成其內鹽式：



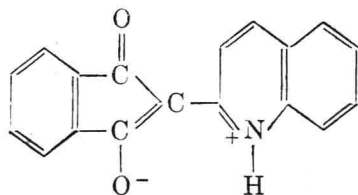
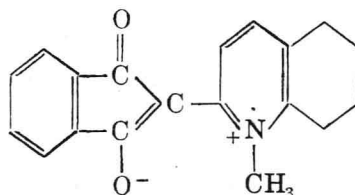
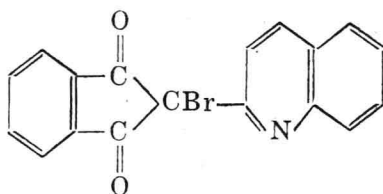
(1) Dilthey
(4) dipolar ions

(2) salification theory
(5) pyridine yellow

(3) Kuhn
(6) 2-phenylindandione

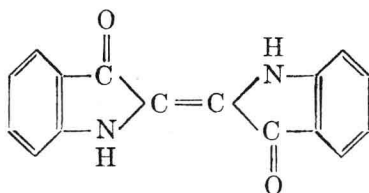
而融點反常的高(比其類似的 2-苯基苯駢丙二酮高出 144°),更是鹽類形式的證明。

同樣地,他指出喹啉黃⁽¹⁾經甲基化後生成的甲基喹啉黃,依然保持着黃色和具有幾乎相同的融點,是由於甲基化後仍保持其內鹽結構,而喹啉黃經溴化後却變為無色,是不復成為內鹽的緣故:

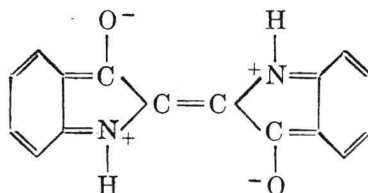
黃色(融點 252°)黃色(融點 240°)

無色

他用同樣的方法,說明了靛青⁽²⁾是一個含有四個離子的內鹽,因而具有極深的色調:



傳統的靛青構造式



靛青的內鹽式

這一個內鹽式,也說明了靛青具有反常的高融點($390\sim 392^\circ$)的原因。此外他還指出藍色時的靛青,是由二個極性靛青分子按着相反的極性互相疊合而成的,因為在極性的溶液中測定的靛青分子量恰好是按照它構造式計算量的二倍,而且是藍色的,而靛青的蒸氣和在非極性溶液中都是紅色的。

庫因的內鹽學說雖然不能解釋全部染料的發色原因,而且有許多有色的化合物也不盡能認為都是以內鹽的方式存在,但是極大多數的有色有機化合物,在

(1) Quinoline Yellow

(2) indigo