

高等纺织学校教材

染料化学



华东纺织工学院主编

纺织工业出版社

高等紡織學校教材

染料化學

華東紡織工學院主編

紡織工業出版社

高等紡織学校教材
染 料 化 学
华东紡織工学院 主編

*

紡織工业出版社出版

(北京东长安街紡織工业部内)

北京市书刊出版业营业许可証出字第18号

大众文化印刷厂印刷 · 新华书店发行

*

787×1092¹/₁₆ 开本 · 14¹⁰/₁₆ 印張 · 281 千字

1960 年10月初版

1960 年10月上海第1次印刷 · 印数 1~3,900

定价(10) 2.25 元

前 言

各高等紡織院校自一九五八年貫徹黨的“教育為無產階級的政治服務，教育與生產勞動結合”的方針以來，在教學工作中已發生了深刻的變化。在這一轟轟烈烈的群眾教育革命運動中，各院校在實踐中積累了豐富的經驗。隨著教育革命的深入開展，為了適應紡織工業生產飛躍發展的形勢，編寫教材和進一步修訂教育計劃與教學大綱就成為迫切的需要。因此，紡織工業部在一九五九年五月召開了高等和中等教材編寫工作座談會，決定組織紡織院校教材編審委員會，研究如何編寫教材和提高教材質量等問題，並對教材編寫工作進行了具體的組織和分工，提出了一九五九和一九六〇兩年內編寫和出版紡織專業教材的計劃。這一計劃在各院校黨委的重視和直接領導下，已獲得良好的成績。部分教材業已寫好，經審查修訂後付印出版，其他也將陸續寫成付印。這將是一套比較系統的紡織專業教材，對各院校的教學質量和紡織工業技術水平的提高將起積極的作用。

在黨的鼓足干劲，力爭上游，多快好省地建設社會主義的總路線的鼓舞下，我國紡織工業發展速度是驚人的，科學理論和生產技術等水平的提高也是迅速的。我們希望通過編者與讀者、教師與學生以及紡織科學研究工作與工程技術人員的共同努力和協助，不斷提供改進意見，使這一套紡織專業教材日臻完善，質量日益提高，以適應生產不斷發展的需要。

本教材的編寫是以辯證唯物主義的觀點為指導原則，貫徹黨的教育方針，反映我國當前紡織工業生產實踐及科學技術理論知識為主。在利用原有教材基礎上，充分吸收了我國新的技術成就，以及外國的特別是蘇聯的先進經驗。在編寫過程中廣泛徵集了生產部門和科學研究部門的資料以及有關方面專家的意見；在黨委領導下通過以教師為主，吸收學生共同協作進行編寫的。

有組織、有領導、有計劃地編寫教材僅僅才開始，經驗是不夠的，時間也比較短促，缺點和錯誤在所難免。我們堅信在黨的領導和關懷之下，在中央紡織工業部的支持之下，在全國紡織院校師生的共同努力之下，我們一定能夠把紡織專業教材的編審工作做的又多、又快、又好、又省。

本書由華東紡織學院主編，在審查定稿過程中，邀請了上海紡織科學研究院、華東化工學院、上海化工原料採購供應站技術室、同豐印染廠等工程技術人員和教師參加討論。瀋陽化工研究院等單位對本書提供了很多寶貴的意見。上海化工原料採購供應站技術室程靖寰主任為本書寫了“染料商品化”一節，並此致謝。

紡織院校教材編審委員會

1960年5月 北京

編 写 說 明

染料化学是紡織学院中染整专业的必修課程，在这一专业的教育計劃中占着重要的地位。染整专业这一課程的内容与要求和化工学院中的染料合成专业中这一課程的内容与要求有着显著的不同。在解放后，我国虽然出版了几本大专学校用的染料化学教科书和参考书，但一般說来，都是属化工学院染料制造专业类型的。而染整专业所需的染料化学課程用的专用教本，則尙付闕如。本教材就是为此目的而編写的。

編写本教材的整个过程均在党领导下貫徹师生結合，群众运动方式进行的。在内容方面已注意到既要能反映这门科学的現代成就和切合祖国的染料工业发展情况，又要能满足染整专业对这一課程的特殊要求，并能在教学計劃的規定時間內（連中間体在內共六十小时）讲授完毕。

染料化学所研究的内容很广泛，既要研究各类染料的合成原理、特性及用途，又要研究染料新品种、染料制造的工艺条件的改善及设备等。本书为了結合染整专业的特点，除对各类中間体及染料的合成原理及方法作一般介紹外，着重闡述了发色理論、染料分子构造与性能間的关系，以及染料对纖維的亲合力等，使讀者不仅能熟悉各类重要染料的分子結構及合成途徑，而且能了解构成优良染料的条件以及按照纖維的品种选择适当的染料。

这本教材的内容安排除了緒論作一般性的介紹外，对中間体部分，一改以往按照单元合成的叙述方法，而是在簡明地介紹了中間体合成中所应用的主要反应及其机理以后，接着便以每一重要原料开始，用表格的方法，介紹各种重要染料中間体的合成过程，并加以文字說明，这样不但对重要的中間体一目了然，而且中間体相互之間的关系也弄清了，記憶起来也很方便，讲授的时间也可大大地縮短。根据我院有机教研組試用的結果，觉得只需十六至十八小时的讲授時間已經足够了，比以往节省了約百分之五十的时间。在各类染料的安排上是按照其应用上的重要性作为排列次序的，例如我們首先叙述各类偶氮染料，以后是各类蒽醌染料，接下去是靛系染料、硫化染料、酞菁染料，再后为各类碱性染料及具有杂环体的染料等。这样安排的目的，是保証这门課程的重点学习，万一因某种原因而临时减少授課时间时，則由于重要章节已經講过，最后一、二章的内容可由学生自修，这样就不致影响整个教学质量。在叙述各类染料时，不求多而全，尽量选择有代表性、常用的或能說明問題的例子。

华东紡織工学院

目 录

緒論	(11)
第一章 合成中間体的原料及主要反应	(13)
第一节 合成中間体的原料和来源	(13)
一、自煤焦油中获得的原料	(13)
二、由石油中所得烴类的芳烴化	(16)
第二节 反应分类	(18)
一、极化反应	(18)
二、自由基反应	(18)
第三节 芳香族取代反应中指向性規律	(19)
一、指向效应与反应速率的关系	(19)
二、指向性产生的原因	(21)
三、稠环化合物取代規律	(24)
四、汉姆莱特公式	(27)
第四节 亲电子取代反应	(28)
一、硝化反应(附亚硝化)	(28)
二、磺化反应	(30)
三、卤化反应	(32)
四、縮合反应	(33)
第五节 亲核性取代反应	(36)
一、碱熔融	(36)
二、硝基的还原	(40)
三、氮化反应	(44)
第二章 常用中間体的合成途徑	(48)
第一节 常用中間体的合成途徑	(48)
一、从苯得到的初級中間体	(48)
二、由苯磺酸及苯酚合成的重要中間体	(48)
三、由硝基苯及苯胺合成的重要中間体	(49)
四、由氯化苯合成的重要中間体	(49)
五、由甲苯(苄)合成的重要中間体	(50)

六、由萘合成的重要中間体	(51)
七、由磷苯二甲酸酐合成的重要中間体	(52)
八、由蒽醌合成的蒽醌类重要中間体	(53)
第二节 重要中間体合成的表解	(53)
附表1 苯磺酸及苯酚衍生物合成途徑	(54)
附表2 硝基苯及苯胺衍生物合成途徑	(56)
附表3 氯化苯衍生物合成途徑	(58)
附表4 甲苯衍生物合成途徑	(60)
附表5 萘系中間体合成途徑	(62)
附表6 磷苯二甲酸酐衍生物合成途徑	(64)
附表7 蒽醌衍生物中間体合成途徑	(66)
第三章 有机化合物的結構与顏色的关系	(68)
第一节 光与色的基本概念	(68)
一、光的性质	(68)
二、光的选择吸收	(68)
三、顏色的深、淺、濃、淡的概念	(69)
第二节 历史上关于有机化合物色的理論	(70)
一、发色团与助色团理論	(70)
二、醌构理論	(71)
三、依茲馬依尔斯基的色的理論	(72)
四、成盐理論及內盐理論	(73)
第三节 有机化合物色的近代理論	(73)
一、近代发色理論基础	(73)
二、有机化合物的化学构造对吸收光譜的影响	(76)
第四节 外界因素对吸收光譜的影响	(86)
一、溶剂和介质的影响	(86)
二、染料濃度对顏色的影响	(86)
三、溫度对染料顏色的影响	(86)
四、光对染料顏色的影响	(87)
第四章 染料的分类、命名及构成染料之各項条件	(89)
第一节 染料的分类	(89)
一、染料的化学分类	(89)
二、染料的应用分类	(94)

第二节 染料的命名	(96)
第三节 构成染料的各项条件概述	(98)
第四节 染料商品化	(99)
第五章 偶氮染料之一——偶氮染料概述	(102)
第一节 重氮化	(102)
一、重氮化反应	(102)
二、重氮化方法	(104)
三、重氮化化合物的性质综述	(107)
第二节 偶联	(109)
一、偶联反应	(109)
二、影响偶联的因素和偶联条件	(113)
第三节 偶氮染料的颜色及其分子结构的关系	(114)
第四节 偶氮染料的生成与分类	(116)
第五节 偶氮染料的一般性质	(117)
第六章 偶氮染料之二——偶氮染料各論	(119)
第一节 酸性染料	(119)
一、酸性染料的生成	(119)
二、酸性偶氮染料结构及其染色性能的关系	(122)
(一) 染料结构及其耐光牢度的关系	(122)
(二) 染料结构及其匀染性及耐缩絨牢度的关系	(123)
第二节 酸性媒染染料	(124)
第三节 酸性含金属染料	(129)
第四节 偶氮型分散性染料	(131)
一、概說	(131)
二、偶氮型分散性染料	(132)
第五节 具有偶氮结构的碱性染料	(134)
第七章 偶氮染料之三——直接染料	(137)
第一节 直接染料的合成	(137)
一、从联苯胺及其衍生物的四氮化合物合成的直接染料	(137)
二、其他具有共軛系統連貫的多偶氮直接染料	(139)
三、具有尿素结构的直接染料	(140)
四、具有三聚氰酰结构的直接偶氮染料	(140)
五、具有噻唑结构的直接染料	(141)

六、具有蒽结构的直接染料	(141)
七、含有金属的直接染料	(143)
第二节 直接性与分子结构的关系及产生的原因	(144)
第八章 偶氮染料之四——不溶性偶氮染料	(146)
第一节 不溶性偶氮染料在织物上的形成	(147)
一、偶联剂	(147)
二、重氮剂	(151)
第二节 印花用的不溶性偶氮染料	(154)
一、快色素	(155)
二、快磺素	(156)
三、快胺素	(157)
四、中性素	(159)
第九章 蒽醌染料	(160)
第一节 蒽醌上替代基对颜色关系	(160)
第二节 蒽醌类媒染染料	(162)
第三节 蒽醌类酸性染料及酸性媒染染料	(164)
第四节 蒽醌类分散性染料	(167)
第十章 蒽醌还原染料	(169)
第一节 酰胺类蒽醌还原染料	(170)
第二节 亚胺类蒽醌还原染料	(171)
一、蒽醌胺类	(172)
二、咪唑衍生物类	(173)
第三节 蓝蒽酮类染料	(174)
第四节 黄蒽酮和芘蒽酮类染料	(180)
一、黄蒽酮类	(180)
二、芘蒽酮类	(181)
第五节 二苯胺蒽酮类染料	(182)
一、紫蒽酮及其衍生物	(182)
二、异紫蒽酮及其衍生物	(184)
第六节 具有其他结构的蒽醌还原染料	(186)
一、具有杂环基团的蒽醌还原染料	(186)
二、具有吡啶酮、硫蒽酮结构的蒽醌还原染料	(188)
三、具有三聚氰胺连接的蒽醌还原染料	(189)

四、以碳原子所組成基团連接的蒽醌还原染料	(189)
五、具有苯嵌蒽醌及蒽醌混合結構的染料	(190)
等七节 其他醌类还原染料	(190)
第八节 蒽醌还原染料促进光对纖維脆化現象	(194)
第十一章 醌系染料(附可溶性还原染料)	(198)
第一节 概說	(198)
第二节 醌青类染料	(200)
第三节 硫醌类染料	(204)
第四节 混合結構类染料	(207)
第五节 可溶性还原染料	(210)
第十二章 硫化染料及硫化还原染料	(214)
第一节 黑色硫化染料	(214)
第二节 藍色硫化染料	(216)
第三节 其他各色硫化染料	(218)
一、綠色与草綠色硫化染料	(218)
二、黃色、橙色和棕色硫化染料	(219)
三、紅色和紫色硫化染料	(219)
第四节 硫化还原染料	(220)
第十三章 酞菁染料	(223)
第一节 酞菁的結構和性质	(223)
第二节 酞菁銅藍的合成	(224)
第三节 酞菁銅藍衍生物染料	(225)
一、含氯酞菁	(225)
二、酞菁的磺酸衍生物	(225)
三、含羧基的酞菁染料	(226)
四、含硫的酞菁	(227)
五、含季胺盐或叔銨盐的酞菁	(228)
第四节 含鋁的酞菁类染料	(230)
第五节 酞菁銅藍在纖維上的形成	(230)
第十四章 其他类染料	(233)
第一节 亚硝基与硝基染料	(233)
一、硝基染料	(233)
二、硝基染料	(234)

第二节 芳基甲烷类染料	(236)
一、二芳基甲烷染料	(236)
二、三芳基甲烷染料	(236)
第三节、杂环类染料	(243)
一、咕啉染料	(244)
二、吡啶染料	(247)
三、具有吡啶结构的染料	(249)
四、噁嗪及二噁嗪染料	(252)
五、噻嗪染料	(255)
六、菁系染料	(256)
附录：常用颜料一览表	(259)

緒 論

一般說來，絕大部分染料都是有色的有機化合物，能使纖維材料染成各種鮮明和堅牢的顏色，但並非所有的有色有機化合物都能作為染料應用，因為作為纖維材料的染料來說，除了有鮮明的顏色外，還具備二項重要的條件：對染著物具有良好的親和力和具有相當好的各種堅牢度。有很多顏色很鮮明而且相當穩定的有色化合物，由於缺乏與纖維的親和力或者不能用適當的方法使之染著於纖維，不能作為染料應用，但是這些物質在其他方面可作為着色劑的用途，其中尤其是沒有水溶性的，可以作為顏料之用。

同一有色物質，由於使用條件不同，在某一場合可以作為染料應用，在另一場合又能作為顏料應用，例如由可溶性染料與金屬鹽類所製成的色淀，以及不溶性偶氮染料和還原染料作為高貴的油畫用油墨的賦色劑，便是以染料作為顏料應用的例子。而冰染料及酞菁藍在織物上的生成卻是顏料作為染料應用的例子。

染料主要是用於各種紡織纖維，如棉、毛、絲、麻及各種化學纖維的染色和印花。但是在造紙、塑料、皮革、墨水、彩色照相材料、食品工業等方面，所用的量加起來也相當可觀，因此染料和人們的日常生活有很密切的關係。顏料主要是作為各種塗料，如油漆、油墨等的賦色劑，但目前也有把顏料應用在織物上，例如常把它們通過粘著劑附在織物上，這就是所謂塗料染色和印花。

人們應用染料的历史是很悠久的，最先染料是被作為塗飾物體之用，自從有了織物以後，染料就大量的用來染印織物。古代應用染料都是從動物或植物中取得。主要植物染料中有茜草、靛青、五倍子、蘇木等，動物染料因產量低、價格貴，所以應用較少。天然染料因品種不多，色種不全，且染色後的牢度不好，很難滿足紡織工業的發展的需要。

在十九世紀中葉，鋼鐵工業有著飛躍的發展，煉焦工業就相應地有了很大的發展，它的副產品——煤焦油，給合成染料工業提供了原料。但合成染料工業的發展和俄國著名化學家齊寧在一八四二年從硝基苯制得苯胺的貢獻是分不開的。苯胺是合成染料的基本中間體，因而合成染料有時又有苯胺染料之稱。

品紅——是第一個合成染料，於一八五五年由波蘭化學家納坦遜合成的，當時並未正式投入生產。次年英國人潘根將粗制苯胺氧化希望由此得到奎寧，但結果却得到了一個紫紅色的染料——馬尾紫（苯胺紫），這是第一個在工廠中進行生產的合成染料。自此之後合成染料的发展便極為迅速，這類染料由於具有顏色鮮艷、

品种多、色譜全、牢度好等优点，便在很短時間內几乎代替了所有的天然染料。到目前为止在实验室内合成的染料至少在数万种以上，用作商品的也在二千种左右。十九世紀 60 年代俄国化学家布特列洛夫提出的有机化学結構理論，对染料化学的发展有很大的帮助。

我国是利用天然染料最早的国家，早在黄帝时就用草木之汁染色，这是应用植物染料的开始。几千年来，植物染料应用很广泛，并且傳播到外国，但近百年以来，半殖民地的旧中国，在反动統治下和帝国主义的掠夺下，染料工业一直没有得到发展，那时我国成了帝国主义染料进口的重要市場。1932 年，我国开始用外国輸入的中間体制造染料，当时生产的仅硫化和直接染料等 4~5 种品种，且工厂集中在沿海地区。

解放后，在党的领导下，染料工业得到很大的发展。第一个五年計劃中，扩建和改造了原有工厂，并兴建了許多染料工厂，使染料制造工业几乎遍及全国。染料品种和产量大大增加，基本上满足了国内需要，根本上改变了依賴进口的局面。

尤其 1958 年大跃进以来，我国染料工业与其他工业一样，得到很大的发展。由于在全国范围内进行了广泛和深入的群众性的技术革命运动，使得在染料生产方面产量和品种都成倍成倍的增加，质量一次再一提高，操作逐步采用了自动化和机械化，这样大大减少了原材料的消耗，縮短了工艺時間，改善了劳动条件，提高了生产率。在染料研究工作方面，仅以活性染料的研究工作来说，我們在不到一年的時間內赶上和超过了国际水平。

在染料工业发展的同时，党和政府特别关心和着重于干部的培养，为进一步发展染料工业提供了有利条件。这些成果的取得均由于党的领导的正确，由于总路綫、大跃进、人民公社光芒普照的結果。全国染料工作者正以銳不可擋的革命干劲建設社会主义强大祖国，相信我国的染料工业会和其他工业一样，一定会在极短的时间內攀登上世界科学高峰。

第一章 合成中間体的原料及主要反应

第一节 合成中間体的原料和来源

染料的数目是非常繁多的，截至目前已正式作为商品而生产的染料亦在一千种以上，毫无疑问，随着染料工业的发展，新的染料品种将会繼續不断的出現。但所有的染料主要是由为数不过百余种的常用染料中間体合成的，而合成这些染料中間体的原料(原始物質)更为简单，不过是几种芳香烴类，如苯、甲苯、萘、蒽和它們的一些简单衍生物而已。

如上所說，合成中料的原料为芳香烴类。到目前为止，这类芳香烴主要是取之于煤焦油，它的产量固然随冶金工业的发展而增长，但这总是有其一定限度的。近年来从煤焦油中取得之芳香烴，已赶不上日益发展的有机化学工业的需要，因而通过其他方法来取得芳香烴就显得更重要了。例如有些石油，其中芳香烴含量很高，可直接提取芳香烴，而石油中的鏈式烷烴类如己烷、庚烷、辛烷、异辛烷等，经过环化和脱氢反应，也可轉成芳香烴；至于瀝青底子石油中的环烷烴类，如环己烷、甲环己烷、二甲环己烷等則更是脱氢后轉成芳香烴的良好来源。在应用煤的氢化法来制造合成汽油时所生成的一部分环烴类化合物，以及应用費——托 (Fischer-Tropsch) 方法从一氧化碳及氢制造烷烴时所得的一部分产物，經脱氢后均可得到芳香烴。总之随着有机化学工业的发展，对解决芳香烴原料不足的問題，将会開闢更多更新的途徑。

一、自煤焦油中获得的原料

煤的干餾过程可以有二种不同的方式，在 $400\sim 750^{\circ}\text{C}$ 范围内称为低温干餾，在 750°C 以上称为高温干餾，随着温度的升高，所分餾出的产物也将不同，芳香族化合物逐漸增加。因此，实际上煤焦油是一复杂的有机混合物，近年来已在煤焦油中鉴别出 300 种以上的化合物，但到目前为止，能提高工业純品的却不多。要从煤焦油中分离出个别的組分，經反复的分級蒸餾，利用各种組分之沸点不同，而將它們分离，茲將煤焦油中分餾餾分产物列于表 1，各級分餾产物之主要成分列于表 2。

輕油的主要成分有苯、甲苯、二甲苯等，此外尚含有脂肪烴类，如戊烷、乙烷及戊烯、辛烯等，并有相当数量的蒾和氧化蒾。

在石油中其主要成分是萘，含量达 $60\sim 70\%$ ，萘是煤焦油中含量最丰富之芳香烴，約在 $5\sim 10\%$ 左右，在合成染料中的应用也很广。中油中之酸性物質主要是

表 1 煤焦油中分餾餾分产物

餾 分	沸 点 范 围	比 重
輕 油	170°C 以下	0.91~0.95
中 油	170~210°C	1.01~1.02
重 油	210~230°C	1.035~1.040
蒽 油	200~260°C	1.85~1.090

柏油(即留于蒸馏餾之产物)

表 2 煤焦油分餾产物表
(数字系在煤焦油中所占之百分数)

(1) 輕油	5.0	(3) 重油	7
苯	0.1	甲萘(α 及 β)	2.5
甲苯	0.2	二甲萘类	1.4
二甲苯	1.0	蒈	1.4
重质烴类溶剂	1.5	未确定物质	1.0
(2) 中油	17.0	(4) 蒽油(又称綠油)	9
酸性物质	2.5	蒽	1.1
萘酚	0.7	呔唑	1.1
甲苯酚	1.1	菲	4.0
二甲苯酚	0.2	芴	1.6
其他高級酚类	0.1	未确定物质	1.2
碱性物质	2.0	(5) 柏油	62
吡啶	0.1	气体	2
其他有机碱类	1.9	重油	21.8
萘	10.9	紅蜡	7
未定物质	1.7	碳素	32

酚类,其中除苯酚外,尚含有甲苯酚及二甲苯酚。

在重油中,除甲基萘、二甲基萘外尚含有蒈,它是很重要的原料,它經氧化制成蒈醌后,可以合成某些还原染料。

在蒽油中,蒽和呔唑都是很貴重的原料,尤其是蒽氧化后变成蒽醌,是蒽醌类染料的基本中料。芴也可作为合成染料之用,菲在煤焦油中产量很大,仅次于萘,至今它在工业上的应用还是不大,这有待进一步研究。

在柏油中,又可分为二部分,一部分为能溶于苯的,是高級芳香烴类,其中所含的芘,也是合成染料用的良好稠圈芳烴;另一部分不溶于苯的是元素碳。現将在染

料工业中常应用的一些煤焦油组分列表如下：

表 3

煤焦油中主要中间体

(1) 芳烃



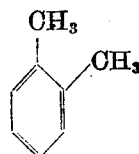
苯

熔点 -55°C
沸点 80.1°C



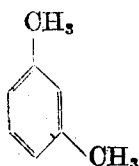
甲苯

熔点 95°C
沸点 110.8°C



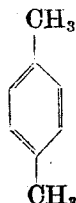
邻二甲苯

熔点 -25.2°C
沸点 144°C



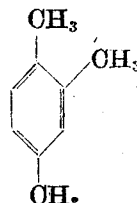
间二甲苯

熔点 48.05°C
沸点 139.2°C



对二甲苯

熔点 134°C
沸点 139.4°C



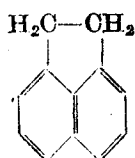
1,2,4,三甲苯

—
沸点 169.2°C



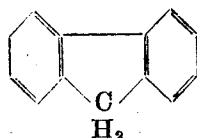
萘

熔点 80°C
沸点 218°C



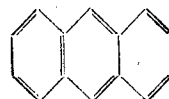
二氢蒽

熔点 95°C
沸点 278°C



芴

熔点 116°C
沸点 $293\sim 295^{\circ}\text{C}$



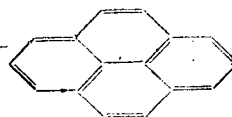
蒽

熔点 217°C
沸点 342.5°C



芘

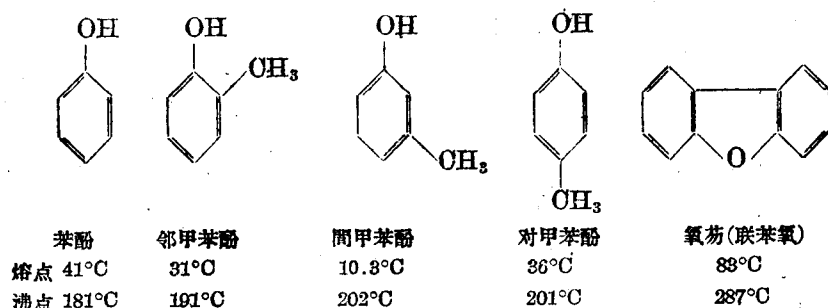
熔点 100.5°C
沸点 340°C



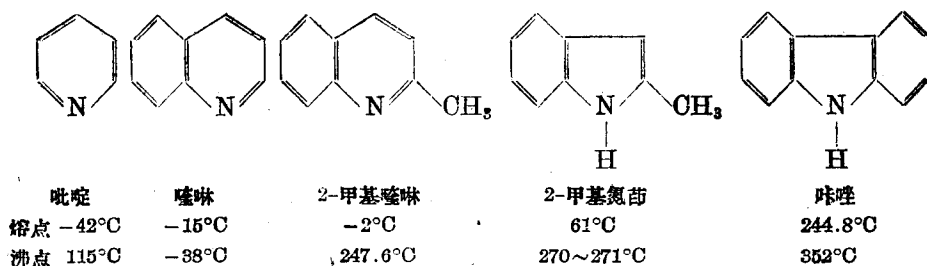
比(嵌二苯)

熔点 148°C
沸点 398°C

(2) 酚类和含氧杂环烃

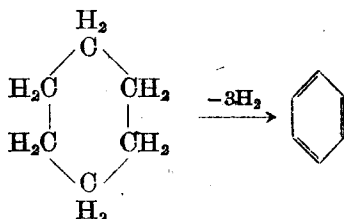


(3) 含氮杂环烃



二、由石油中所得烃类的芳烃化

石油是各种烃类的复杂混合物。其中所含烷烃类和环烷烃类量的多寡因产地不同而极为悬殊,不论烷烃类或环烷烃类,都可经过催化脱氢而变成芳烃。例如环己烷在活性氧化铝存在下,以三氧化钼为催化剂, 500°C 时脱氢而得苯。



而烷烃或烯类化合物也可在适当的催化剂,如三氧化二铬存在下,于 450~500°C 环化脱氢,而变成芳烃。例如,由正己烷制得苯:

