

高等教育规划教材

卓越  
工程师教育培养计划系列教材

ZHUOYUE GONGCHENGSHI  
JIAOYU PEIYANG JIHUA XILIE JIAOCAI

高建荣 ○ 编著

# 染料化学工艺学

DYE CHEMISTRY AND  
TECHNOLOGY



化学工业出版社

高等教育规划教材

卓越  
工程师教育培养计划系列教材

高建荣 ○ 编著

# 染料化学工艺学



化学工业出版社

· 北京 ·

《染料化学工艺学》以染料化学及产品工艺的基础理论和共性技术为体系，概述了发色理论、典型合成反应与工艺学，主要染料类别及功能染料及研究进展。着重介绍了染料产品创制及工艺设计原理、新工艺、新技术和科技创新思想。在知识点阐述时力求结合工程实际、简捷明了。

《染料化学工艺学》可作为高等学校化学工程与工艺、应用化学等专业教材，也可供染料企业科技人员学习参考。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

染料化学工艺学/高建荣编著. —北京: 化学工业出版社,  
2015.5  
高等教育规划教材 卓越工程师教育培养计划系列教材  
ISBN 978-7-122-23355-4

I. ①染… II. ①高… III. ①染料化学-高等学校-  
教材 IV. ①TQ610.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 053888 号

---

责任编辑: 杜进祥  
责任校对: 宋 玮

文字编辑: 刘砚哲  
装帧设计: 韩 飞

---

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)  
印 装: 高教社 (天津) 印务有限公司  
787mm×1092mm 1/16 印张 19 字数 493 千字 2015 年 8 月北京第 1 版第 1 次印刷

---

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899  
网 址: <http://www.cip.com.cn>  
凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

---

定 价: 45.00 元

版权所有 违者必究

# 前言

中国是全球染料最大生产国,占全球染料生产60%以上,染料产业是传统精细化工的主要产业之一。染料及功能有机色素也是传统精细化工领域特色研究方向之一。“染料化学工艺学”是有机化学与化工工艺相结合的一个分枝学科,“染料化学工艺学”是化学工程与工艺专业精细化工专业方向和硕士研究生选修的主干课程。为了使本科生、研究生更好地掌握本学科与染料产业工程技术知识,笔者根据本人师从大连理工大学程侣柏教授等的学习札记、1999年以来本科及研究生讲稿、本人及研究所历年研究项目资料、有关学位论文和国内外资料编写了本教材,以满足本科生、研究生同学的需要,同时也可供染(颜)料企业的工程师们交流学习参考。

本教材旨在使读者熟悉和掌握染料化学及产品工艺的基础理论和共性技术,了解应用化学与工程学理论揭示染料发色和产品及工艺设计的原理,跟踪染料化学、产业与产品创制及工艺技术之发展历史。在知识点阐述时力求结合研究进展与工程实际、简捷明了。希望能对拓展学生的视野,传播学科领域知识,促进化学化工学科本科生、研究生教学质量提高和推动染料产业的协同科技创新有所裨益。

本教材编写与修订过程中,得到导师程侣柏教授和浙江工业大学项斌、贾建洪、李郁锦、韩亮、贾义霞、蔡志彬、叶青、金红卫、盛卫坚、董华青、余武斌、许萌等大力帮助;浙江省染料工业协会秘书长李玲玲以及童国通、黄国波、杨建国、俞胜华、陈晓萍等历届学生和简卫、张杰、蒋志平、赵国生、何旭斌、欧其、金发根、楼益义、孙岩峰、方标、汪仁良等合作染料企业专家与工程师提供了各方面详细资料。郑明明、叶海虹和本研究所2013级硕士研究生做了文字输入和校对,张力同学做了全文及结构式最后校核。在此表示诚挚感谢!

本教材基于浙江工业大学内部讲义重新编写,但严格地讲现仍是一本详细的讲课纲要。尽管注重了研究进展及与产业发展紧密相关的环保、功能型染料等的修订增补,鉴于笔者学识有限,文内遗漏和不足之处在所难免,敬请批评指正。

感谢国家自然科学基金(20376076、200876148、21176223、21103151)、浙江工业大学重点建设教材出版基金(2014-101030115)、“染料农药创制与共性技术研发浙江省重点科技创新团队”建设项目(2010R50018)等资助!

希望大家的共同努力下继续逐步完善充实,使其成为一本名副其实的教材和参考书。

高建荣

2014年11月

# 目录

<b>第1章 有机染料与工业概述</b> .....	1
1.1 天然染料与有机染料.....	1
1.1.1 天然染料发展历史.....	1
1.1.2 染料从天然到合成.....	2
1.2 合成染料工业进展.....	3
1.2.1 染料化学研究进展.....	3
1.2.2 合成染料工业现状.....	6
1.3 中国染料工业进展.....	6
<b>第2章 染料化学理论</b> .....	9
2.1 染料与颜色.....	9
2.1.1 颜色与色觉.....	9
2.1.2 染料的色光.....	10
2.2 经典发色理论概要.....	11
2.2.1 维特发-助色团理论.....	11
2.2.2 其他经典理论.....	13
2.2.3 分子结构与颜色.....	14
2.3 量子有机发色理论概要.....	16
2.3.1 基本概念.....	16
2.3.2 分子轨道理论要点.....	17
2.4 PPP-SCF-CI(PPP)法.....	19
2.4.1 基本概念.....	19
2.4.2 PPP-SCF-CI法计算例.....	21
2.4.3 染料发色理论中的术语.....	22
<b>第3章 染料结构与性能</b> .....	23
3.1 染料定义与结构类别.....	23
3.1.1 染料定义与分类.....	23
3.1.2 染料结构类别.....	23
3.2 染料应用类别.....	27
3.2.1 酸性染料.....	27
3.2.2 直接染料.....	29
3.2.3 冰染染料.....	30
3.2.4 还原染料.....	31
3.2.5 硫化染料.....	34

3.2.6	阳离子染料	34
3.2.7	其他类别染料	36
3.3	染料命名与应用性能	36
3.3.1	染料三段命名法	36
3.3.2	染料应用性能	38
3.3.3	《染料索引》	39
3.4	国际环保纺织标签与禁用染料	39
3.4.1	REACH 法规	39
3.4.2	国际环保纺织标签	41
3.4.3	环境激素与禁用染料	43
3.5	环保型 (ECO) 染料	45
3.5.1	环保型染料定义	45
3.5.2	典型环保型染料	46

## 第4章 染料合成主要反应及工艺 53

4.1	染料合成基础	53
4.1.1	基础概念	53
4.1.2	有机合成中的溶剂效应	54
4.2	磺化反应及工艺	55
4.2.1	反应机理与过程分析	55
4.2.2	工艺影响因素与方法	56
4.2.3	磺化工艺及设备	57
4.3	硝化反应及工艺	60
4.3.1	硝化反应动力学	60
4.3.2	硝化工艺及设备	60
4.4	重氮化反应及工艺	62
4.4.1	反应机理与过程分析	62
4.4.2	各类芳胺重氮化工艺	64
4.5	偶合反应及工艺	65
4.5.1	反应机理与过程分析	65
4.5.2	连续偶合工艺研究	67
4.6	相转移催化	69
4.6.1	Starks 循环模型	69
4.6.2	相转移催化研究进展	71
4.7	其他典型单元反应	72

## 第5章 染料合成及工艺 74

5.1	酸性染料	74
5.1.1	酸性染料结构	74
5.1.2	典型酸性染料合成	75
5.2	直接染料	78
5.2.1	联苯胺类直接染料	78
5.2.2	非联苯胺类直接染料及中间体	78

5.3 还原染料	81
5.3.1 靛蓝类还原染料	81
5.3.2 稠环酮类还原染料	82
5.4 阳离子染料	83
5.4.1 隔离型阳离子染料	83
5.4.2 共轭型阳离子染料	84
5.5 绿色合成技术和典型产品	87

## 第6章 分散染料及研究进展 91

6.1 概述	91
6.1.1 分散染料及结构	91
6.1.2 分散染料结构类别与应用	92
6.2 应用性能与染色机理	93
6.2.1 分散染料的商品化质量	93
6.2.2 分散染料染色方法	96
6.2.3 结构与性能关系	97
6.3 偶氮型分散染料	99
6.3.1 重氮组分	99
6.3.2 偶合组分	102
6.3.3 杂环缩合型分散染料	105
6.4 蒽醌型分散染料	106
6.4.1 蒽醌型分散染料中间体	106
6.4.2 蒽醌型分散染料典型产品	107
6.5 分散染料研究进展	110
6.5.1 分散染料品种调整	110
6.5.2 环保型分散染料	111
6.5.3 偶氮杂环类分散染料	115
6.5.4 碱性染色分散染料	123
6.5.5 分散染料色浆及应用	127
6.5.6 超细纤维分散染料	130
6.6 分散染料复配商品化技术	131
6.6.1 分散染料复配原理	132
6.6.2 商品化技术和分散剂	134

## 第7章 活性染料及研究进展 137

7.1 概述	137
7.1.1 活性染料及应用	137
7.1.2 活性染料研究进展	138
7.2 活性染料结构与应用	139
7.2.1 分类与结构特征	139
7.2.2 活性染料商品化技术	140
7.3 活性染料活性基	142
7.3.1 活性染料与纤维的结合方式	142

7.3.2	活性染料活性基类别	143
7.4	活性染料的合成	145
7.4.1	母体的选择	145
7.4.2	含氮杂环活性基活性染料的合成	147
7.4.3	活性染料关键中间体	149
7.5	活性染料染色理论	151
7.5.1	活性染料染色过程	151
7.5.2	活性染料染色机理	152
7.6	活性染料研究进展	153
7.6.1	高固色率活性染料	153
7.6.2	羊毛用活性染料	154
7.6.3	稠杂环活性染料	154
7.6.4	环保型活性染料	164
7.6.5	绿色加工工艺-膜分离技术	166
7.7	活性染料复配商品化技术	166
7.7.1	活性染料复配理论	166
7.7.2	高乌黑度活性黑染料及复配	167
7.7.3	单色谱活性染料复配增深	174
7.7.4	低盐染色活性染料	176
7.7.5	染料与助剂的复配	179
7.8	活性染料染色与超分子化学	181
7.8.1	超分子化学与染色	181
7.8.2	染料分子结构与染色性能	182

## 第8章 溶剂(荧光)染料及研究进展 185

8.1	概述	185
8.1.1	溶剂染料及分类	185
8.1.2	溶剂染料结构特征	187
8.2	溶剂染料结构与性能	187
8.2.1	偶氮型溶剂染料	187
8.2.2	芳甲烷型溶剂染料	192
8.2.3	酸性染料与胺及碱性染料络合物	194
8.2.4	蒽醌型溶剂染料	196
8.2.5	其他结构溶剂染料	198
8.3	有机荧光溶剂染料	200
8.3.1	荧光与荧光光谱	201
8.3.2	荧光参数	202
8.3.3	有机荧光染料结构特征	203
8.3.4	结构与荧光性能关系	208
8.4	有机荧光溶剂染料研究进展	210
8.4.1	荧烷类有机荧光染料	211
8.4.2	1,8-萘二酰亚胺类有机荧光染料	212
8.4.3	香豆素类有机荧光染料	214



8.5 溶剂染料应用与评价 .....	218
8.5.1 溶剂染料的应用 .....	218
8.5.2 溶剂染料的测色 .....	219

## 第9章 功能染料及研究进展 .....

9.1 概述 .....	220
9.2 功能染料分类 .....	221
9.3 有机光导材料 .....	222
9.3.1 激光打印原理及过程 .....	222
9.3.2 电荷产生材料 .....	223
9.3.3 电荷转移材料 .....	223
9.4 激光染料 .....	224
9.4.1 激光与激光器 .....	224
9.4.2 激光染料 .....	226
9.5 有机电致发光材料 .....	229
9.5.1 电致发光现象与器件 .....	229
9.5.2 载流子传输材料和发光材料 .....	230
9.5.3 有机悬挂体系电致发光材料 .....	236
9.6 有机非线性光学(NLO)材料 .....	236
9.6.1 分子非线性光学原理 .....	236
9.6.2 有机二阶非线性光学材料 .....	237
9.6.3 有机三阶非线性光学材料 .....	238
9.6.4 有机金属色素三阶非线性光学材料 .....	242
9.7 染料敏化剂——染料敏化太阳能电池(DSSC) .....	252
9.7.1 染料敏化太阳能电池原理 .....	252
9.7.2 有机染料敏化剂 .....	254
9.7.3 DSSC 性能主要指标 .....	256
9.7.4 金属有机染料敏化剂研究 .....	257
9.7.5 有机染料敏化剂研究 .....	258
9.8 化学发光材料 .....	267
9.8.1 化学发光原理 .....	268
9.8.2 化学发光材料 .....	268
9.9 喷墨打印和热扩散转移成像技术用染料 .....	269
9.9.1 喷墨打印染料 .....	269
9.9.2 热扩散转移成像技术用染料 .....	271
9.10 荧光探针及生物学应用染料 .....	273
9.10.1 分子识别与荧光探针 .....	273
9.10.2 用于生物标记的荧光染料 .....	276
9.10.3 吡咯并吡咯二酮型荧光探针 .....	277
9.10.4 氟硼荧型荧光探针 .....	280
9.10.5 生物学应用染料 .....	288

## 参考文献 .....

# 第1章

## 有机染料与工业概述

### 1.1 天然染料与有机染料

#### 1.1.1 天然染料发展历史

人类在发明纺织的同时，也发展了染色技术，其历史可追溯到史前的远古时期。

公元 3000 年前古埃及和美索布达米亚人已掌握了织物染色技术，在古埃及尼罗河畔金字塔的墓壁上就有了红色和蓝色的染色织物。约 2500 年前，印度已有从茜草中提取茜红和蓝草中提取靛蓝染棉织品的记录。茜草的浸渍液经处理后可染红色；蓝草的浸渍液经氧化后可染蓝色。

19 世纪前染色和印花所用的染料都是天然动植物、矿物染料。天然染料主要从植物的花、叶、树皮、根及果实的浸渍溶液中提取。黄酮类染料即为天然植物染料的典型代表。黄酮类化合物泛指两个具有酚羟基的苯环通过中央三碳原子相互连结而成的系列化合物，由于其母核内形成交叉共轭体系，并通过电子转移重排，使共轭链延长，因而显现多种不同的颜色。黄酮类化合物结构中常连接有酚羟基、甲氧基、甲基、异戊烯基等官能团。天然黄酮类化合物多以苷类形式存在，并且由于糖的种类、数量、连接位置及方式不同可以组成各种黄酮苷类化合物。根据中央三碳链的氧化程度、B 环连接位置（2-或 3-位）以及三碳链是否构成环状等特点，可将主要的天然黄酮类化合物分为黄酮类（flavonone）、黄酮醇类（flavonol）、二氢黄酮类（hydroflavonone）、二氢黄酮醇类（hydroflavanol）、花染料类（anthocyanidin）、黄酮-3,4-二醇类（flavan-3,4-dialcohol）、双苯吡酮类（xanthone）、查尔酮类（chalcone）和双黄酮类（biflavonoid）等 15 类。黄酮类染料大多为结晶性固体，是天然食用染料的主要来源。

从植物蓝草所提取的靛蓝，不溶于水，必须先经还原才能上染纤维。海螺分泌物氧化后，与靛蓝具有相同结构的溴靛蓝，都是还原染料。茜草根提取的茜素（Alizarine，天然染料 C.I.75333），在纺织品上色牢度很差。但先将纤维用金属氧化物浸渍，茜素和氧化铝为媒染剂，可在织物上染得相当坚牢度的鲜艳红色，开创了媒染染色工艺；若以氧化铁为媒染剂则可染得相当坚牢度的紫色和黑色。

从巴西木中提取的水溶液，用氧化铝为媒染剂产生红色，用氧化锡为媒染剂可产生玫瑰红。从南美洲苏木中提取的苏木精用氧化铬为媒染剂可染成黑色，称之为苏木黑。以一种雌性胭脂虫中取得胭脂红再加氧化铝为媒染剂可染得深红色，用氧化锡可染得大红色。用于染色的无机颜料品种非常少，如棉织品通过砷酸钠溶液可染得玻璃绿。

公元前 550 年希腊已形成羊毛手工纺织和染色坊。远古时候纽克里特人制造了昂贵、著

名的泰尔紫 (Tyriam Purple), 一种海螺分泌物经氧化后得到的染料, 后来小亚细亚的腓尼基人掌握了其制造技术, 利用泰尔紫在毛织品上染出鲜艳紫蓝色, 日后罗马帝国的贵族更以这种颜色染制袍服, 作为贵族阶级的象征。

1371 年欧洲开始有了有关染色、印花的记载资料。当年从事染色的从业者众多, 在法国巴黎成立了世界上第一个染色专业协会。该协会在 1382 年停止了活动, 取代它的是在欧洲各国相继成立的染色产业协会。1450 年欧洲的染色工业已略有规模, 掌握了染色工艺和染料的应用。1471 年欧洲各国的染色从业者齐集英国伦敦, 讨论了染色工艺相关课题, 通过了第一个会章, 成立染色业者协会。

1884 年英国成立了染色工作者及配色师协会 (Brit. Association of Dyers and Colorists), 推动了染色工艺的发展。100 多年后他们为染料和颜料分类, 编纂了《染料索引》(Color Index, C.I.), 分别按照应用性质和化学结构加以归纳、分类、编号, 逐一说明应用特性、色牢度级、分子结构式及简略的合成方法。其后在美国成立了美国纺织化学师与配色师协会 (American Association of Textile Chemists and Colorists), 与英国染色业者与化学师协会共同负起发展染色工艺、染料注册分类及制定各种测试标准的重任。

中国是世界上最早有纺织品和发展染色工艺的国家。据记载, 北京周口店的山顶洞人早在 1.5 万年以前就开始应用红色氧化铁 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 矿物颜料, 用骨针以制作衣物。把居住的山洞中涂绘得万紫千红, 从原始的涂绘到后来的浸染、媒染、套染等说明史前的人类已懂得应用颜料。

新石器时代, 人们已经懂得应用赭黄、雄黄、朱砂、黄丹等矿物颜料在织物上着色。同时, 也选用植物萃取的染料, 经过长期的应用与改良, 逐步掌握各类植物染料的提取、染色等工艺技术, 为原始纺织品增加色彩。

公元前 1000~前 771 年的周朝已经设有掌管染色的“染人”职官, 也称之为“染草之官”, 负责染色事务, 实行纺织专业分工制度。可见在 2500 年前的东周时期, 中国已掌握了使用植物染料在纺织品上染色的工艺技术。长沙马王堆西汉古墓出土的绚丽多彩的印花丝织品, 说明了中国在两千年前已懂得应用印花技术。这印染图案花样的花布, 典雅古朴, 色彩绚丽, 令人赞叹不已。在秦朝, 设有“染色司”。自汉至隋, 各代都设有“司染署”。

诗经中有描述用蓝草、茜草染色的诗歌, 可见中国在东周时期植物染料已在民间普遍应用。中国古代的一些农业书和工艺书上都有关于染料和染色法的记载。先秦古籍《考工记》是中国第一部工艺规范和工作标准的汇编。书中“设时之工”记录了中国古代练丝、纺绸、手绘、刺绣等工艺, 对织物色彩和纹样都作了详细而完整的叙述。

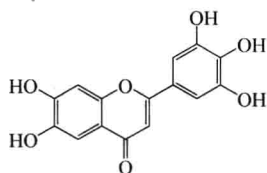
公元 533 年贾思勰的《齐民要术》中有关于种植染料植物和萃取染料的加工过程, 如“杀双花法”和“造靛法”所制成的染料可以长期使用。1637 年明末宋应星编撰了中国第一部科技百科全书《天工开物》中就有各种染料制造、炼制的化学工艺以及各种染料在织物上染色方法的描写。在“乃服”一章中总结了丝、麻、毛、棉等织物的纺纱织布技术, 并在“彰施”一章, 记录了有关染色技术的应用。

## 1.1.2 染料从天然到合成

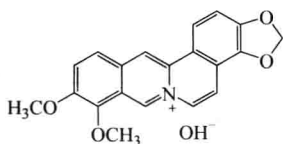
由天然色素到合成染料及不同应用特征 (Dyeing) 而产生的产品应用类别有色素 Color; 染料 Dye, Dyestuff; 颜料 Pigment, Paint; 涂料 Coating; 油漆 Paint; 油墨 Ink 等。但从化学分子结构来看, 这些均为含发色团、发色体和助色团的有机化合物。染料化学与工艺总是随着有机合成化学与理论的发展而不断进步的。

早在 1834 年人们就从胡萝卜和植物叶上分别提取了胡萝卜素和叶绿素等天然染料, 天然

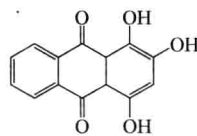
染料主要来源于植物、动物等，如靛蓝（蓝草 *Indigofera Suffruticosa*）、胭脂红、杨梅红、黄连、茜草（*Rubia Cordifolia*）等。



杨梅红(酮)



黄连(黄)

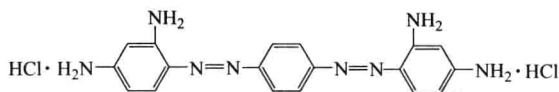


茜草(茜素红)

现代有机染料工业的发展已有 160 多年。19 世纪中叶，产业革命推动了纺织工业的发展，促使染料工业的产生。合成染料正是基于有机合成化学与理论的发展和人们对天然色素的剖析而试制并创新发展的。

1856 年英国伯琴（William Henry Perkin）在氧化苯胺合成生物碱奎宁时，分离得到了苯胺紫，又称“马维紫”，可把丝染成鲜艳的红紫色。1857 年伯琴（William Henry Perkin）建厂生产，从而诞生了第一个有机染料工业化产品。

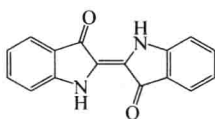
1863 年英国格里斯（Grase）合成了第一个偶氮染料：卑斯麦棕（Bismavk Brown）。



卑斯麦棕

1868 年法国格雷伯（Greabe）合成了茜素（红色）媒染染料；

1880 年德国拜尔(Baeyer)合成了靛蓝，马王堆汉墓出土的蓝色麻织物的上染即采用此染料。



靛蓝

## 1.2 合成染料工业进展

### 1.2.1 染料化学研究进展

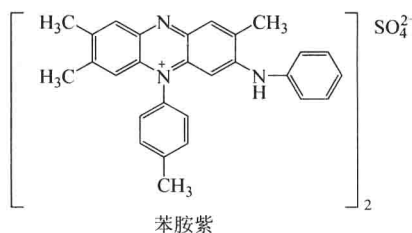
人类的合成染料工业始于 19 世纪中叶。最早的记录在 1856 年英国伯琴（W.H.Perkin）首次生产了苯胺紫染料即马维紫（Mauveine），供染色使用，开创了化学合成染料工业的新纪元。从此化学合成的染料如碱性品红、碱性品绿、碱性品紫等染料相继出现。这些染料都是以苯胺及衍生物为原料生产的，所以称为苯胺染料。

1856 年英国皇家化学学院著名有机化学家霍夫曼院长的实验室里，18 岁的研究生伯琴正在进行着合成抗疟疾特效药物金鸡纳霜（奎宁）的工作，当时这种药物必须从南美印第安人居住地的一种叫做金鸡纳树的树皮中提取，因此该药物在欧洲的价格十分昂贵。由于当时药物化学理论和实验基础尚不够完善，人们还无法知道金鸡纳霜的准确分子结构，伯琴只有通过大量的实验来不断摸索。一天，他把强氧化剂重铬酸钾加入到了苯胺的硫酸盐中，结果烧瓶中出现了一种沥青状的黑色残渣，伯琴知道这回又失败了！他只好去把烧瓶清洗干净，以

便继续试验。考虑到这种焦黑状物质肯定是一种有机物，多半难溶于水，伯琴就采用酒精来清洗烧瓶。当酒精加入到了烧瓶之后，伯琴忽然睁大了早已疲倦的眼睛：黑色物质被酒精溶解成了美丽夺目的紫色！作为有经验的化学研究生，他马上意识到了这个意外的现象会导致一项重要的发明创造。

考虑到当时人们的衣物都是采用难以保存且色牢度很差的天然植物染料进行染色，无论是色彩鲜艳度还是色谱齐全度都不能令人满意，伯琴想到了尝试用这种紫色物质去染布，可惜他的试验并没有成功。他没有灰心，又用毛料和丝绸去试验，结果发现这种无法在棉布上染色的物质可以非常容易地染在丝绸和毛料上，而且比当时的各种植物染料的颜色都鲜艳，放在肥皂水中搓洗也不褪色。这就是世界上第一种人工合成的化学染料苯胺紫。伯琴虽然没有制造出奎宁来，却获得了合成苯胺紫的发明专利。合成染料的华丽色彩令当时的维多利亚女王都为之青睐，意外的成功极大地鼓舞了他的创业冲动。

1857年伯琴在哈罗建立了世界上第一家生产苯胺紫的合成染料工厂。伯琴虽然是大企业家，但他并不是热衷于谋利的人，始终希望献身于科学事业，于1874年毅然卖掉了工厂，把全部时间和精力都用来研究化学。即使在从事工业生产期间，他已经在化学研究方面作了许多贡献。苯胺紫是一种碱性染料，与蛋白质纤维的羧基阴离子可以形成盐键结合而上染。在伯琴之后，化学家们纷纷进行有意识的探索和试验，葱醌、偶氮、酞菁、靛族、杂环等结构的人工合成染料如雨后春笋般不断问世，在五彩缤纷的现代纺织服装世界中，苯胺紫虽已逐渐退出了历史舞台，但人们却不会忘记伯琴对现代纺织印染产业作出的伟大贡献。



1858年伯琴发现溴代酸与氨一起加热可以制得氨基酸。

1858年格里斯在英国任助教期间，发表题为《一类新的有机化合物——氢元素被氮元素所取代》论文，给这些化合物命名为重氮化合物。在格里斯之前，没有人制成过，他之所以能够制成这些重氮盐，因为他采用了较低的温度（0~5℃），使芳族苯胺与亚硝酸进行反应，否则就要分解，甚至爆炸。他在1865年合成的一种名为曼彻斯特棕的偶氮染料，至今还在应用，格里斯同时也发现有些偶氮化合物并不是染料。1876年维特（Witts）提出了生色团和助色团的理论。格里斯虽在英国和德国申请过几个专利，可是德国染料制造业，采用他的原理申请了更多的专利。据统计到1884年为止，德国工厂申请的使用重氮化反应的偶氮染料专利达9000多种。格里斯后来一直在酿酒厂工作。他一生发表了近百篇化学论文。尽管他并没有得到受学术界重视的博士学位，可是在有机合成化学中，至今仍把重氮化反应命名为格里斯反应。

1860年德国格里斯发明了苯胺黑（Aniline Black）并开发了其染色法。1860年，伯琴和杜帕（B.F.Duppa）合作，确定了酒石酸、反丁烯二酸和顺丁烯二酸之间的关系，并完成了从二溴丁二酸合成外消旋酒石酸的工作。

1861年曼思（Mansi）发现芳香胺重氮盐能与芳香胺或芳香酚偶合，从而合成出了偶氮染料苯胺黄产品，并设立纳夫妥染料化工（Naphthol Chemie, Offenbach）。从此偶氮染料成了染料中的一大结构类别，纳夫妥染料化工并入赫司特（Hoechst）后，赫司特也成了偶氮染料

的主要制造厂。

1867年伯琴发现肉桂酸可直接由苯甲醛合成，从而为不饱和酸的合成提出了一个重要而通用的方法，即著名的伯琴反应；他还应用伯琴反应合成了香豆素，这是第一个人工合成的香料化合物。

1868年德国格雷贝(C.Craebe)和李柏曼(C.Lieberman)将蒽醌溴化，然后与碱一起熔制，制得茜红(Alizarine, C.I.58000, C.I.媒染红11)及金属络合羊毛染料，确定了化学结构及合成法。此发现促进了羟基蒽醌(Hydroxyl Anthraquinone)类媒染染料的发展，其金属络合物上染羊毛，坚牢度甚佳。

1870年德国巴斯夫(BASF)的化学家以苯胺为原料合成出了茜素染料，从此开创了合成蒽醌染料，并进一步制得染毛用的蓝色和绿色酸性蒽醌染料品种。巴斯夫投入生产，成为了还原染料的主要制造厂。

1870年德国拜耳(A.Baeyer)将天然靛蓝氧化得到靛红，与三氧化磷反应并还原得到靛蓝(Indigo)，1878年拜耳用苯乙酸合成了靛红，从而完成了靛蓝的全合成。1880年拜耳确定了靛蓝染料的分子结构。

1873年随着联苯胺的出现，法国克鲁西昂(Croissant)和布雷通尼埃(Bretonniere)将煤焦油、锯末、纸、皮草等与硫化钠及硫黄一起熔融焙烧而制得棕色硫化染料(C.I.53000, C.I.硫化棕1)。

1880年英国利德·霍利德公司(Redd Holliday & Co.)的托马斯(Thomas)和霍利德(Robert Holliday)，将乙萘酚钠盐溶液浸染在棉布上，然后再与 $\alpha$ 或 $\beta$ -萘酚胺( $\alpha$  or  $\beta$ -naphthlamine)显色，在棉纤维上形成酱红色，拓展了不溶性偶氮染料的应用。此类染料称纳夫妥染料。由于溶化萘胺必须在冰点以下，故又称为冰染染料。

1881年以后伯琴致力于研究有机化合物的磁偏振旋光性，使磁场对于物质化学结构的影响像折光率、色散等物理性质一样，成为讨论分子结构问题的工具。伯琴研究化学的最后25年，完全致力于物理有机化学方面。许多科学家认为，这是伯琴一生中最伟大、成就最卓著的一个方面。

1884年德国博蒂格(P.Bithger)用化学合成法获得了第一种直接染料刚果红(Congo Red)，开创了直接染料的制造历史。历经100多年的发展，直接染料不断地发展，其染色理论也不断地深化和完善。早期的直接染料多为联苯胺偶氮染料，随着因发现联苯胺对人体有严重的致癌作用而禁用，早期发展起来的联苯胺直接染料品种多被淘汰和禁止应用。

1889年德国美斯特·路西斯及布宁染料公司(Meister Lucius and Bruning Dye Co.)的赫司特(Hoechst)，加路斯(Gillois)和乌利奇(Ullrich)等利用萘酚与乙苯胺重氮盐合成了C.I.37635与大红色基GG等。

1893年德国维达尔(Vidal)又用2,4-二硝基苯酚与硫磺、硫化钠共熔制成硫化黑T(C.I.53785, C.I.硫化黑1)。第一批硫化黑染料产品于1897年由德国凯塞拉(Cassella)公司正式生产。

1897年德国巴登苯胺施纯碱公司(BASF, 巴斯夫)根据1890年K.霍伊曼(K.Heuman)的发明开始生产还原靛蓝(Indigo)。靛蓝随后成了染牛仔服布料的主要染料，成为100多年来销量最多的单一染料。

1901年德国博恩(R.Bohn)将乙氨基蒽进行碱熔制得还原蓝RSN(C.I.69800, C.I.还原蓝4, C.I.食品蓝4, C.I.颜料蓝60)，俗称阴丹酮(Indanthrone)。

1908年德国赫斯(Haas)等以吡啶为原料制成第一种硫化还原染料海昌蓝，它的优点是

比一般硫化染料有更好的耐氯牢度。由于制造简单方便，成本低廉，立即投入大量生产，成为了纤维素纤维染色用量最多的黑色染料。

1911年德国纳夫妥染料化工公司的温特尔(A. Winter)、拉斯格(Laska)和齐斯特(Arther Zitscher)进一步发现2-萘酚-3-甲酰芳胺，在棉织品上偶合形成鲜艳红色的对位红(ParaRed)，具有更佳的坚牢度。

1912年德国格里斯·海姆电子公司(Chemische Fabrik Griecheim Elekton)开始生产色酚AS(Naphthal AS)，与纳夫妥染料公司共同发展成色酚AS系列的产品，组成冰染染料，成为20世纪销售量最多的棉用冰染染料，也成为合成有机染料的主要原料。

1956年英国卜内门公司(IC.I.)开发了品牌为Procion的二氯均三嗪反应性(活性)染料，1957年又开发了品牌为Procion H的一氯均三嗪(Monochlotrizine)型活性染料。用于棉纤维的活性染料。染料产业诞生100年后才出现了活性染料。

## 1.2.2 合成染料工业现状

染(颜)料产业是纺织印染工业、汽车工业、高档塑胶制品业等发展的基础。特别在纺织印染产业，染料、颜料产品和染整产品的质量有密切关系，是染整生产必需的三大原材料产业。

20世纪80年代后世界染料产业发生了巨大的变化，民营企业群体为代表的中国染料产业随着改革开放兴起，逐渐成为染料第一大国。同时，世界上一些知名染料生产公司进行了重组。1995年Bayer公司和Hoechst公司的染料部门合并建立Dystar公司；1995年由Ciba公司和Sandoz公司成立了包括染料在内的Novartis公司；1996年BASF公司购买了英国的Zeneca Specialities公司的染料部，将其并入到了纤维和皮革染料事业部；日本五大染料公司(住友、花药、三菱化成、三井东亚、保土谷)也成立了染料联合公司。迄今，Ciba公司已被美国Huntsman公司收购，Dystar宣告破产，Clariant公司也将纺织化学品等业务转让给SK Capital，2013年10月已启用“昂高”品牌。

目前世界染料年耗用量近130万吨，染料产业工业总产值约320亿美元。2010年全球各类染料产量达138.5万吨，其中亚洲约占88.3%，美洲约占4.35%，欧洲约占7.17%，中东和非洲约占0.18%。2010年全球消费各类染料约126.3万吨，其中亚洲约占73.6%，美洲约占12.67%，欧洲约占10.37%，中东和非洲约占2.88%。2010年全球染料产量比市场消费量过剩约9.6%。

2010年中国染料产量约占世界产量54.7%，消费量约占世界消费量42.36%。印度是世界染料第二大生产和消费国，有企业950多家，其中规模企业50余家；染料总产能约25万吨，其中活性染料约9万吨、分散染料约4万吨，酸性染料约3万吨，年总出口额50多亿美元。2010年染料产量约占世界产量20.13%，消费量约占世界消费量10.29%。

中国、印度、西欧是世界染料净出口国家和地区，世界其他国家和地区均为染料净进口。

## 1.3 中国染料工业进展

中国已成为世界染料生产、贸易和消费的第一大国，染料年总产能已达90万吨，占世界总产的60%以上。染料出口接近25万~30万吨；颜料总产能已达20万吨，出口达13万吨。中国染料在产品种达600多种，涵盖了各大染料类别，但主要为分散染料，其中固体剂型包括粉状和粒状的分散染料占总产量的85%~90%，液状剂型包括液状和糊状的分散染料只占总产量的10%~15%。分散染料年出口量超过染料年出口总量的45%以上，为中国出口量最

大的染料类别。根据中国纺织工业振兴规划,到2015年纺织纤维产量将达到5000万吨以上,染料需求加出口将达100万吨以上。

染料产业属石油和化学工业中传统精细化工产业之一,在国民经济的基础性作用比较明显。目前中国染料的生产主要集中在浙江、江苏、山东等省市。浙江省染料产业现有染料及染料中间体、助剂生产企业100余家,已成为浙江省先进制造业的特色产业之一,已形成了以浙江龙盛集团股份有限公司、浙江闰土集团股份有限公司、浙江吉华集团股份有限公司、东港工贸集团有限公司、浙江亿得化工有限公司、浙江舜龙化工有限公司、杭州下沙恒升化工有限公司、浙江劲光化工有限公司、浙江花蝶染料化工有限公司、杭州帝凯化工有限公司、百合花集团有限公司、杭州璟江瑞华科技有限公司、浙江山峪染料化工有限公司、浙江鑫宇化工有限公司、浙江海晨化工有限公司等一批大型染料企业为代表的产业群体。此外,在染料化学理论、产品与工艺研发及人才培养等方面,国内大连理工大学、华东理工大学、天津大学、浙江工业大学等高校紧密跟踪产业发展前沿,开展了许多富有特色的协同创新工作,有效支撑了染料产业的发展。

据浙江省染料工业协会统计,“十五”期间,浙江省染料产业增长速度迅猛,达到了高峰,“十一五”期间因受国内外经济环境诸多异常复杂因素影响,增长速度有所放慢,产量与效益缓慢增长。“十一五”期间工业总产值五年增长69%,年均增长2.3%;染料产量五年增长47%,年均增长2.2%。“十二五”前三年中国染料产业仍保持较好的增长速度,各项指标增长良好。2013年中国染料总产量89.5万吨。表1-1为2007~2013年浙江省染料产业统计情况。据中国染料工业协会统计,2014年1~6月染料工业累计完成染料产量40.1万吨,有机颜料产量6.43万吨,中间体完成9.59万吨,工业总产值164.8亿元。

表 1-1 2007~2013 年浙江染料产业统计

年份	产值 /亿元	利税 /亿元	利润 /亿元	产量 /万吨	出口 /万吨	中间体 /万吨	助剂 /万吨	颜料 /万吨
2007	178.8212	19.1555	12.9500	49.2451	9.3844	5.5673	0.4049	2.2057
2008	177.6004	18.2428	11.2079	44.4714	7.5611	5.6768	11.8295	2.3753
2009	168.9571	20.0328	13.2621	51.5325	7.1650	4.0568	19.8728	2.4548
2010	184.0093	23.2341	16.8290	51.0665	6.9409	7.3899	24.4733	3.0463
2011	203.6066	25.3105	18.0002	53.6204	6.4012	9.4532	26.1909	2.7976
2012	207.1229	21.4795	14.7688	57.6604	8.6369	10.2871	27.9875	2.8282
2013	237.7630	31.4585	22.7136	58.5224	9.1682	9.7959	20.1442	2.9722

中国染料在国际市场上常以低价格取胜,赢得客户。中国染料出口贸易量虽然很大,但尚未形成与世界染料生产大国地位相称的整体品牌形象。品质提升、品牌创建、服务质量提高,对提升中国染料在国际市场中的地位和出口效益,将会发挥至关重要的作用。环保型(ECO)染料已成为世界染料产业发展的主流,不仅要具备适应印染产业节能减排而采用小浴比、短周期的气流染色新工艺新设备对染料溶解性、匀染性、上染率等应用性能的要求,还需满足环保质量的要求。

合成纤维产业的迅速发展导致了許多新染料品种的出现,染色技术也不断地革新。到20世纪80年代达到高峰,合成染料根据化学结构可细分为32类,根据应用分类可分为18类。每一大类染料又根据不同染色性能和工艺条件分成许多组别,染料品种多达数万种。科学技术的发展改变了纺织工业的生产模式,尤其是化学纤维及其混纺纤维的复合化技术



(conjugation technology) 的新发展, 改变了天然与化学纤维在纺织原料中的比例。同一种纤维常常可以用几种染料进行染色, 而同一种染料也往往可以用于几种不同纤维的染色和印花。

大连理工大学吴祖望教授曾著文指出 21 世纪染料科技和染料工业的发展趋势是在现有的基础上, 进行“三 C” 工程技术创新改造: 理论研究和结构设计开发创新(Creation); 生产的清洁和环境友好创新化(Cleaning Production); 商品化技术创新(Commercialization Technique)。随着国家对产业结构调整 and 节能减排工作的大力推进, 出台的一系列政策法规频频向纺织印染产业发出警示。

总之, 国家对染料产业的生态、安全和环保要求会不断提高, 为应对“绿色产品”和“绿色工艺”的市场竞争, 中国染料产业在染料产品结构调整的同时注重与根除或减轻三废的“绿色工艺-环境友好工艺”开发相结合, 通过节能减排技术、先进设备的创新研发, 大力发展绿色环保型产品和清洁型生产工艺、整合产业链并加快染料产业转型升级发展。