

染料化学

上海市印染工业公司职工大学

染料化学

陈荣圻 编著

江苏工业学院图书馆
藏书章

上海市印染工业公司职工大学

内 容 提 要

本书系统地、比较完整地介绍了各类染料，详细地叙述了染料分子结构的特点、染料应用性能、染色牢度及颜料与染料分子结构的关系。

本书共分十七章，内容包括染料基础知识、发色理论、重氮化与偶合、直接染料、不溶性偶氮染料、酸性染料、金属络合染料、中性染料、活性染料、还原染料、可溶性还原染料、硫化染料、酞菁染料、缩聚染料、氧化染料、分散染料、阳离子染料、丙纶用染料及有机颜料等。

本书供染整专业师生作教材，也可供染整加工及染料生产单位技术人员参考。

染 料 化 学

陈荣圻编著

上海市印染工业公司职工大学出版
国营常熟市福山农场印刷厂印刷

787×1092毫米¹/₁₆ 印张 16¹/₁₆ 字数 800,000
1984年1月第1版 1984年1月第1次印制

前 言

自1956年活性染料问世以来，特别是合成纤维突飞猛进地发展，新型染料的研制层出不穷。而国内有关染料化学的书籍却与此不相适应，为了教学需要，曾於1975年编写了《染料化学》讲义，通过不断的教学实践作了三次修改，成为本书。

在编写过程中力求做到：为了适应四个现代化的需要，尽量反映国内外新型染料，以及有关染料化学的基本原理、基本规律；在阐明基本原理的前提下，尽量做到理论联系实际，并通过实际加深对基本原理和基本规律的理解；在内容安排上尽量注意系统性、逻辑性和完整性，且在文字上力求通俗易懂，以便自学。

本书共分十七章，除了前三章——染料基础知识、发色理论及重氮化和偶合，均以应用分类及按染料品种立章，偏重於纤维素纤维和合成纤维用染料，重点在染料结构、应用性能及染色牢度等。较新颖染料品种如磷酸酯活性染料，涤棉混纺织物一浴法染料，反应性固色染料等均有专篇讨论。

本书适于大专院校染整专业教学用书，也可供染整加工和染料制造厂科技人员参考用书。

本书承王菊生、徐穆卿同志审阅，並承孙洪年同志担任编审和校对工作，特在此致以衷心的感谢。

由於本人学识浅薄，限於水平，谬误和不妥之处在所难免，敬希读者予以批评指正。

陈 荣 圻

1983年11月

目 录

第一章 染料基础知识	1
第一节 染料概论.....	1
第二节 染料的分类.....	3
一、按化学结构分类.....	3
二、染料的应用分类.....	10
第三节 染料的命名.....	14
一、冠 首.....	14
二、色 称.....	14
三、字 尾.....	15
第四节 商品染料.....	17
一、商品染料的剂型.....	17
二、染料标准品的配制.....	18
第五节 染料染色牢度.....	19
第二章 有机染料的结构与吸收光谱的关系	21
第一节 光和色的基本概念.....	21
一、光.....	21
二、光的反射, 吸收和透射.....	21
三、光与补色.....	22
四、物体的颜色.....	23
第二节 发色理论.....	24
第三节 染料的结构和颜色.....	26
一、共轭双键的数目与颜色的关系.....	27
二、共轭体系内的极性基团对颜色的影响.....	30
三、分子的离子化对颜色的影响.....	33
四、分子平面性对颜色的影响.....	36
五、染料内络合物对颜色的影响.....	40
六、共轭系统“缩短”现象.....	41
第四节 外界因素对染料颜色的影响.....	42
一、溶剂和介质的影响.....	42
二、染料浓度对颜色的影响.....	43
三、温度对染料颜色的影响.....	43
四、光对染料颜色的影响.....	43
第三章 重氮化和偶合	46
第一节 重氮化反应.....	46
一、什么是重氮化反应.....	46

二、重氮化反应机理	47
三、影响重氮化反应的因素	48
四、重氮化反应的实施	50
五、重氮化合物的性质	54
第二节 偶合反应	56
一、偶合反应和偶合剂	56
二、应用酚类作为偶合剂的偶合反应	56
三、应用芳香胺类作为偶合剂的偶合反应	57
四、氨基萘酚磺酸类作为偶合剂的偶合反应	58
五、具有活性亚甲基化合物作为偶合剂的偶合反应	60
六、重要偶合剂的基本结构类型	61
七、影响偶合反应的因素	62
八、偶合反应的终点控制	67
第四章 直接染料	69
第一节 直接染料的结构与性能	69
一、联苯胺型直接染料	69
二、其他具有共轭系统连贯的直接染料	71
三、具有蒽结构的直接染料	73
四、具有断裂共轭系统的直接染料	74
五、含金属的直接染料	76
六、杂环类直接染料	78
第二节 直接染料的直接性及对纤维素具有直接性的原因	79
一、直接性	79
二、对纤维素具有直接性的原因	80
第三节 直接染料的化学性质	81
第四节 直接染料的固色和反应性固色染料	88
一、直接染料的固色处理	88
二、反应性固色染料	90
三、Indosol染料固色过程	92
第五章 不溶性偶氮染料	95
第一节 不溶性偶氮染料的偶合剂——色酚	95
一、色酚的种类	95
二、与纤维素的亲和力	99
三、色酚的化学性质	102
第二节 色基与色盐——显色剂	104
一、色基	104
二、色盐	111
第三节 印花用稳定不溶性偶氮染料	114
一、快色素染料	114
二、快磺素染料	116

三、快胺素和中性素染料·····	118
第四节 暂溶性冰染染料·····	121
第六章 酸性染料, 金属络合染料和中性染料 ·····	124
第一节 酸性染料·····	124
一、蛋白质纤维和聚酰胺纤维染色·····	124
二、酸性染料的化学结构和性能·····	127
第二节 酸性媒染染料·····	136
一、酸性媒染染料的结构和性能·····	137
二、酸性媒染染料的染色原理·····	140
第三节 金属络合染料和中性染料·····	142
一、金属络合染料·····	142
二、中性染料·····	145
三、金属络合染料的结构特征·····	157
第七章 活性染料 ·····	168
第一节 活性染料键合与存在的矛盾·····	168
一、活性染料与纤维素纤维共价结合·····	168
二、活性染料染色需要解决的问题·····	173
第二节 活性基·····	173
一、含氮杂环活性基·····	173
(一) 含氮杂环化合物的一般情况·····	173
(二) 三氮苯(均三嗪)类活性基·····	175
(三) 间二氮茂(嘧啶)型活性基·····	192
(四) 喹噁啉型活性基·····	197
(五) 各种含氮杂环活性基活泼性的比较·····	200
二、乙烯砷型活性基·····	201
(一) 碳碳双键的亲核消除加成反应·····	201
(二) β -硫酸酯乙基砷基·····	202
(三) β -二乙胺基乙基砷染料·····	206
(四) 乙烯砷与染料的连接基·····	207
(五) 染料-纤维键的稳定性·····	210
(六) “风印”问题·····	211
三、其他类活性基·····	211
(一) 多次加成和消除反应·····	211
(二) 羟甲基氨基化合物·····	212
四、复合活性基·····	213
五、各类活性基的相对活性和固色率之比较·····	216
六、含膦酸基活性染料·····	217
第三节 桥基(连接基)·····	222
第四节 染料母体·····	225
一、染料母体的结构·····	225

二、染料母体与染色牢度的关系	237
第五节 蛋白质与聚酰胺纤维染色用活性染料	241
一、蛋白质纤维染色用活性染料	241
二、锦纶用活性染料	245
第八章 还原染料	247
第一节 还原染料发展与商品还原染料	247
第二节 蒽醌还原染料	248
一、蒽醌环上的取代基对颜色的影响	248
二、蒽醌还原染料隐色体的颜色	252
三、氨基蒽醌衍生物类还原染料	253
(一) 酰胺类和亚胺类蒽醌还原染料	253
(二) 蒽醌并接杂环类还原染料	256
(三) 并接稠环蒽醌类还原染料	266
第三节 其他醌类还原染料	271
一、并接稠环苯绕蒽醌类还原染料	271
二、茶-1,8-二甲酰亚胺衍生物和其他还原染料	277
第四节 靛族还原染料	279
一、分类和结构	279
二、靛青类还原染料	282
三、硫靛类还原染料	283
四、混合(靛青, 硫靛)结构和其他靛族染料	286
第五节 还原染料及其隐色体的性质	287
一、还原染料的还原性能	287
(一) 还原染料的还原电位	287
(二) 还原染料的还原速率	290
(三) 还原剂	291
(四) 隐色体的稳定性和溶解度	295
二、还原染料的结构和亲和力的关系	298
三、还原染料隐色体的氧化	303
四、还原染料对“死棉”的遮盖力	304
五、还原染料的光敏脆损现象	305
第九章 可溶性还原染料	310
第一节 可溶性还原染料形成及其一般特征	310
第二节 可溶性还原染料的合成	313
第三节 可溶性还原染料的特性	316
一、溶解度	316
二、稳定性	318
三、水解氧化性	318
四、可溶性还原染料的染色牢度和光脆性	323
第十章 硫化染料	325

第一节	硫化染料的基本结构	325
第二节	硫化染料的合成	326
第三节	硫化染料的染色性质	333
第四节	硫化还原染料	334
第五节	酞菁硫化染料	336
第十一章	酞菁染料	337
第一节	酞菁颜料的化学结构	337
第二节	酞菁染料	340
第三节	酞菁素	343
一、	酞菁艳蓝 IF3G 的合成	344
二、	中间体在纤维上形成酞菁的化学反应	345
三、	酞菁艳蓝 IF3G 中间体的性质	346
四、	酞菁艳蓝 IF3G 中间体的助溶剂	348
五、	金属络合剂	351
第四节	暂溶性酞菁染料	354
第十二章	爱尔新染料和缩聚染料	357
第一节	爱尔新染料	357
一、	结 构	357
二、	性 质	358
第二节	缩聚染料	359
一、	缩聚染料的结构与性能	359
二、	缩聚染料的染色原理	362
第十三章	氧化染料	366
一、	形成苯胺黑的原理	366
二、	其他氧化染料	370
第十四章	分散染料	371
第一节	分散染料品种特点与染法	371
一、	分散染料的一般情况	371
二、	分散染料的结构特点	373
三、	分散染料的染色方法	374
四、	分散染料的商品加工	375
第二节	分散染料分类	376
第三节	分散染料的化学结构与颜色的关系	378
一、	偶氮型分散染料	378
二、	蒽醌型分散染料	387
三、	其他类型的分散染料	393
第四节	常用分散染料	395
一、	常用分散染料的染色性能及合成过程	395
二、	多组份分散染料	405
三、	中温 (SE) 型分散染料	406

四、高温型分散染料·····	409
五、转移印花用分散染料·····	411
第五节 发展和研究中的分散染料·····	412
一、快速型分散染料·····	412
二、水暂溶性分散染料·····	416
三、高力份染料·····	418
第六节 涤/棉混纺染料·····	419
一、混合染料·····	419
二、单一染料·····	425
三、活性分散染料·····	431
第七节 分散染料的性质·····	433
一、分散染料的耐升华牢度和化学结构间的关系·····	433
二、分散染料的耐光牢度与化学结构间的关系·····	436
三、分散染料的稳定性·····	440
四、分散染料的固色率·····	442
五、分散染料溶液的性质·····	443
六、分散染料与纤维分子间的相互作用·····	446
第十五章 阳离子染料 ·····	452
第一节 腈纶纤维的结构·····	452
第二节 阳离子染料类型·····	453
一、阳离子染料的结构和分类·····	454
二、共轭型阳离子染料·····	455
三、隔离型阳离子染料·····	471
四、迁移性阳离子染料·····	474
五、改性合成纤维用阳离子染料和分散型阳离子染料·····	475
第三节 阳离子染料的染色特性·····	477
一、染色机理概述·····	477
二、阳离子染料在腈纶上的饱和值·····	477
三、阳离子染料的相对亲和力及拼混相容性·····	480
四、阳离子染料的染色配伍性·····	482
第四节 阳离子染料的某些性质·····	485
第十六章 丙纶用染料 ·····	487
一、丙纶纤维的结构及其改性的方法·····	488
二、丙纶金属络合染料的结构·····	491
三、丙纶金属络合染料络合机理·····	494
第十七章 有机颜料 ·····	496
一、常用有机颜料的结构·····	496
二、影响有机颜料牢度性能的因素·····	500
国外部份厂商名称·····	505
参考书及文献·····	505

第一章 染料基础知识

第一节 染料概论

在日常生活中,人们随时可以看到色泽鲜艳的织物和美丽图案的花布,五光十色的塑料制品,彩色艳丽的印刷品等等,这些都是将带有色彩的物质——着色剂,施加于另一无色物质上(纤维、塑料、纸张等)而制成的。着色剂可分染料与颜料二类,二者主要区别在于染料能溶于水或分散于染色介质(水)中,作为纺织纤维染色之用,而颜料不溶于水,主要用于制造油墨、涂料等用。随着科学技术的发展,以能否溶于水作为区别染料和颜料作为界限,就难以适用了。

染料与颜料的共同点是:(1)具有艳丽的颜色,(2)能以相当方便的方法,使被染物体上色;(3)具有使用要求的坚牢度。

染料除主要用于纺织品外,还用于皮革、毛皮、纸张、橡胶、涂料、食品、化妆品和摄影材料等工业,还少量地用于生物着色剂、指示剂等。颜料则主要用于油墨、涂料、橡胶、塑料、搪瓷和文具用品等,作为纺织品印花用涂料的有机颜料,则越来越引起人们的重视。

本书,集中于染料的讨论,综上所述,构成染料必须具备以下四个条件:(1)首先,对可见光谱中某一部份有强烈的选择吸收作用,以达到具有绚丽多彩的色泽;(2)其次,作为某一类纤维染色用的染料,必须对某一纤维具有相当的亲和力;(3)除此之外,还要具有一定的染色稳定性,即在所染织物上牢度性能良好,色泽耐久而无变化,在使用时经水洗、曝晒、摩擦等及在树脂整理后处理时,不致起色调变化或褪色;(4)最后,染料必须是可溶性的,或者能够分散在染色介质中。

关于染料的历史,应追溯到约五千年前,根据历史证明,那时人们已略知染色技术。在中国和印度可能在公元前2500年已经开始染色。公元前1400年的亚麻布已能染成较齐全的各种色彩。实际上公元前150年已能在织物上把红、黄、蓝三原色的染料,配成第二级及第三级的色调。东方出产的地毯颜色和花样的绚丽多彩,在十六世纪已达登峰造极。

从上古直至十九世纪中叶所用的染料大多数来源于植物。许多染料对纤维没有强烈的直接上色作用,而用铝、铜、铁等金属盐溶液处理。1850年用铬盐水溶液处理,在染色过程中沉淀于纤维上的金属媒染剂与染料反应,生成不溶于水的复合物,这种染色技术称为媒染,其颜色取决于媒染剂。如现今仍应用的苏木(Logwood)产自南美洲,由它浸出的浸出物名为苏木精(Haematein)和重铬酸钾一起媒染染得黑色。天然靛蓝原以化学的结合状态(靛蓝配糖体)存在于木蓝属和菘蓝属植物内,经过长时间的发酵过程,才变成靛蓝染料,可对棉和毛直接上色。天然染料染色比不上合成染料那么鲜艳,自从十九世纪中叶合成染料创始以来,它们逐渐失去其重要性。

自1856年W. H. Perkin发现苯胺紫以来,开创了合成染料的新纪元。1862年P. Griess发现了偶氮染料,为染料中最大的类别。1884年发现了第一只染棉的直接染料——刚果红,对纤维素完全可以直接上色,无需媒染剂。冰染染料始于1911年,分散染料继而出现于1923

年,当时是供新创的醋酸纤维的需要。醋纤所用的分散染料都是偶氮和蒽醌的衍生物,在化学结构上与当前用于聚酯的分散染料为一种类型。1936年酞菁染料的发现,使所有各种类型的染料中翠绿和翠蓝色颜料和染料呈现更为鲜艳的色泽。1956年刚好是 W. H. Perkin 发明合成染料后的一百周年,第一种与纤维有反应性的即染料与纤维结合成共价键的活性染料问世了。

自从1856年迄今一百二十余年内,各国生产了各种不同染料、颜料品种约七千余种,其中各国经常生产的品种也在二千种左右,分别满足纺织、塑料、油墨、涂料、橡胶、造纸等工业部门的不同需要。这七千余种染料和颜料,记载于《染料索引》中(Colour Index. 缩写为 C. I.),它是一部国际性的染料、颜料品种汇编,将资本主义国家各染料厂生产的商品,分别按照它们的应用性质和化学结构归纳、分类、编号,逐一说明它们的应用特性、合成方法,还列出它们的结构式(有些产品的结构式因生产厂未曾公布,而没有列出),并附有相同结构的各种商品名称对照表。

染料主要用于纺织纤维的染色和印花。目前,应用较为广泛的纤维材料有下列几种:

1. 天然纤维

(1) 动物纤维(蛋白质纤维)——羊毛、蚕丝、驼毛、兔毛。

(2) 植物纤维(纤维素纤维)——棉、麻。

2. 人造纤维——粘胶纤维(人造纤维素纤维)——人造棉,人造丝。

3. 合成纤维

(1) 聚酯纤维,即涤纶。

(2) 聚乙烯醇缩甲醛纤维即维纶。

(3) 聚丙烯腈纤维腈纶。

(4) 聚酰胺纤维即锦纶(尼龙6)尼龙66。

(5) 聚丙烯纤维,即丙纶。

(6) 聚氯乙烯纤维,即氯纶。

4. 金属纤维——电氧化铝纤维。

由于各种纤维材料的结构和性质不同,染色时需要的染料也不同。适用于各种纤维染色常用的染料如下表:

表1—1 各种纤维常用的染料

纤维	染料	还原	分散	活性	阳离子	中性	酸性	直接	硫化	冰染	可溶性还原
棉		○		○				○	○	○	○
毛				○		○	○				○
丝				○		○	○	○			○
粘胶纤维		○	○	○				○	○		○
涤纶		○				○		○	○		○
腈纶			○		○						
锦纶			○	○		○	○				
电氧化铝						○	○	○			

○为适用于该纤维染色的染料

在实际使用中,单一纤维的纺织品,可用单一类别的染料染色。混纺或交织织物则根据不同的要求来选择染料。混纺织物染单色时,要用不同类别的染料分别染不同性质的纤维,

所得的颜色和牢度要求一致；交织物染双色时（如闪光织物），则需用不同类别的染料，分别染不同性质的纤维，而且染色时不同类别染料间不能相互干扰。

第二节 染料的分类

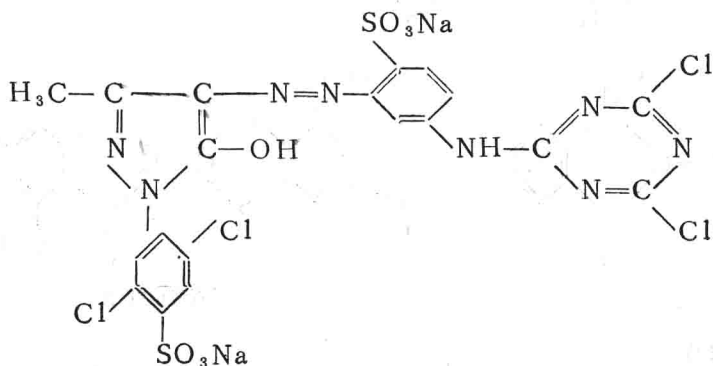
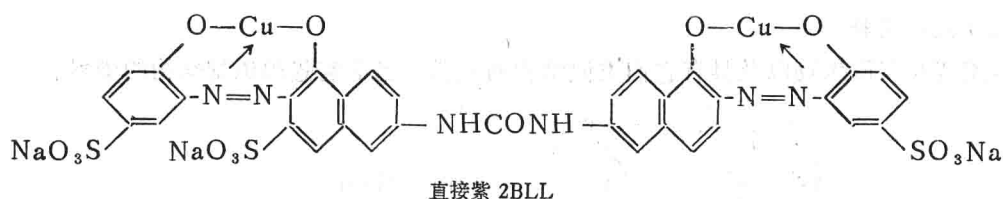
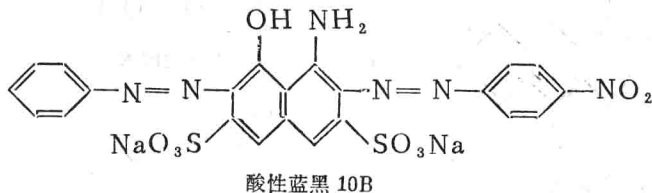
随着染料工业的发展，合成染料的品种日益增加，为了便于有系统地学习和研究，必需将染料分类。染料的分类主要有两种方法：一种是化学分类法，是按照染料的分子结构来分，适用于对染料分子结构和染料合成的研究；另一种是应用分类法，是按照染料的使用方法和应用范围来分，适用于染料应用性能的研究。由于染料的性能往往与染料的分子结构有关，因此这二种分类法不能截然分开。

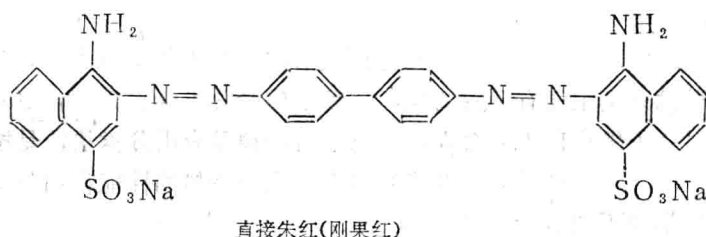
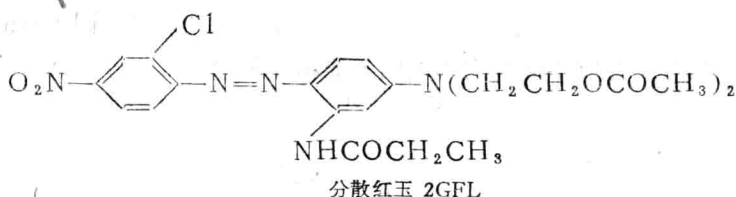
一、按化学结构分类

这种分类，主要根据染料分子中相同的基本化学结构或共同的基团，以及染料共同的合成方法和性质。现将染料的主要化学结构分类介绍如下：

（一）偶氮染料

在分子中含有偶氮基的染料统称为偶氮染料。有单偶氮、双偶氮和多偶氮染料。这是整个染料中品种最多的一类，约占全部染料的50%左右，包括酸性、媒染、活性、中性、阳离子、分散等，在染料索引中所得到的已超过了二千个品种。从黄色到黑色各色品种俱全，而以黄、橙、红、蓝色品种最多。例如

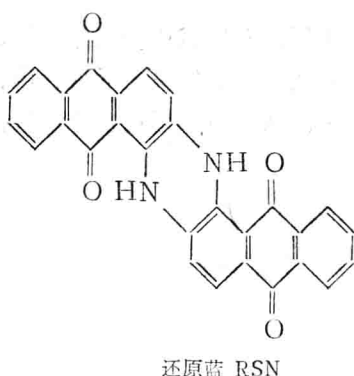




(二) 蒽醌染料

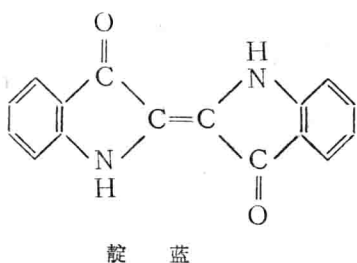
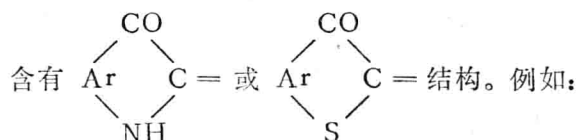
这是数量上仅次于偶氮染料的一类很重要的染料，它们都含有蒽醌结构或多环酮结构，包括还原，分散、酸性、酸性媒染，阳离子等染料。它都含有蒽醌结构。

例如：



(三) 靛族染料

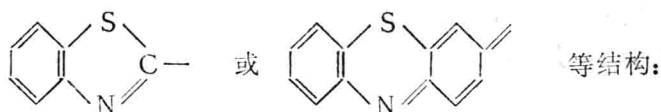
是指靛蓝及其衍生物以及具有它们类似结构的染料。包括靛蓝和硫靛结构的染料。



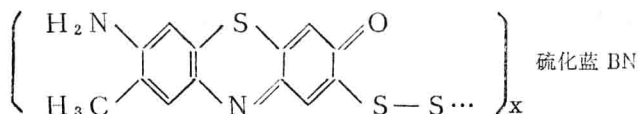
(四) 硫化染料

硫化染料是某些有机化合物与多硫化钠或硫磺经过焙烘或熬煮的产物。分子具有比较复

杂的含硫结构，它们的分子具体结构不完全清楚，分子中含有：



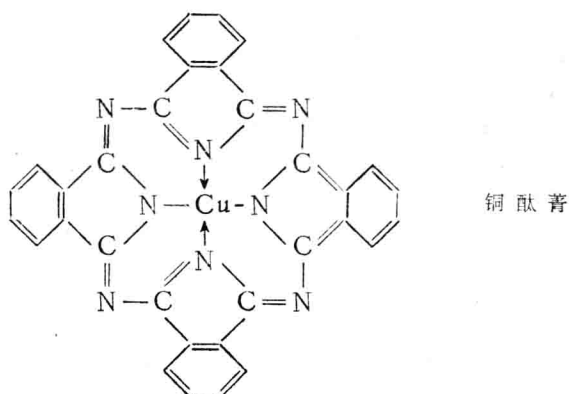
例如：



硫化染料中黑色和蓝色品种占很大比例。

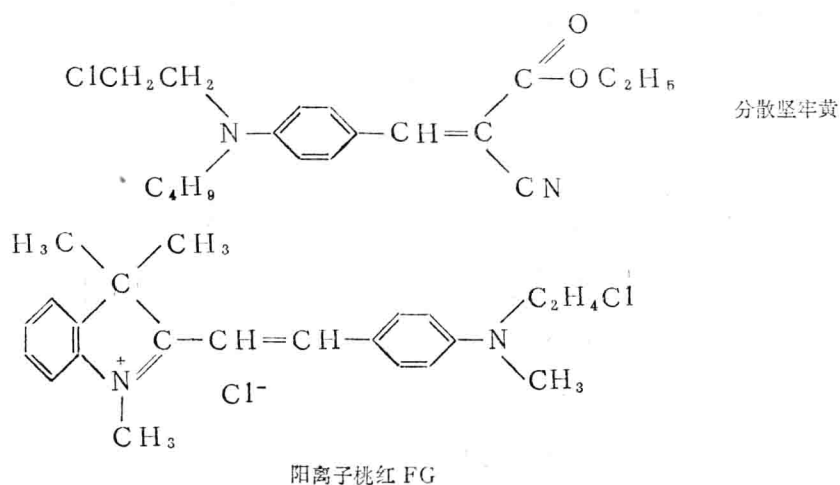
(五) 酞菁染料

分子中含有卟吩的结构，这类染料色泽鲜艳，主要是翠蓝和翠绿两个品种。



(六) 次甲基染料 (菁染料)

该染料称多甲川或杂氮甲川染料，结构特点是分子中含有次甲基 ($-\text{CH}=\text{N}-$)_n，它们的品种主要为阳离子染料，也有少数的分散染料。例如：

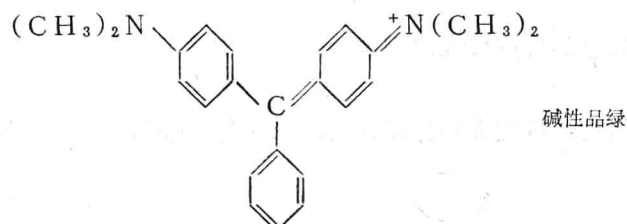


由 $-\text{C}-(\text{C}=\text{C})_n-$ 连接两个分别含有胺和季铵离子的杂环而成的多甲川染料叫菁染料，因不耐日晒，纺织品中很少应用，主要用作感光材料的增感剂。

(七) 三芳基甲烷染料

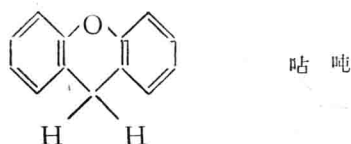
三芳基甲烷染料是问世较早的染料，就品种而言，在染料生产中占第三位，包括碱性、酸性、溶剂染料等类的红、紫、蓝、绿等色谱的品种，它们以色泽浓艳著称。

分子中含有 $\text{Ar}-\overset{\overset{\text{||}}{\text{+N H}_2}}{\text{C}}-\text{Ar}$ 或 $\text{Ar}-\overset{\overset{\text{||}}{\text{Ar}}}{\text{C}}-\text{Ar}$ 。例如：

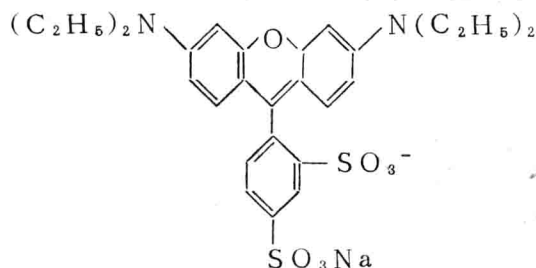


(八) 含有杂环结构的染料

1. 咕吨(Xanthene)染料，这是一类以咕吨结构为基础而在氧原子间位有羟基或氨基的染料。



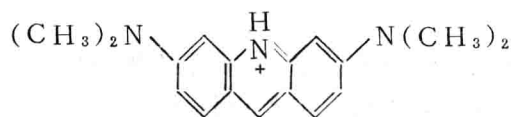
这类结构的染料色泽鲜艳而有荧光，包括一些红色的碱性，酸性和溶剂染料，例如酸性桃红 B



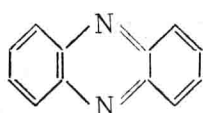
2. 吡啶(Acridine)染料，这是一类以吡啶结构为基础而构成的染料。



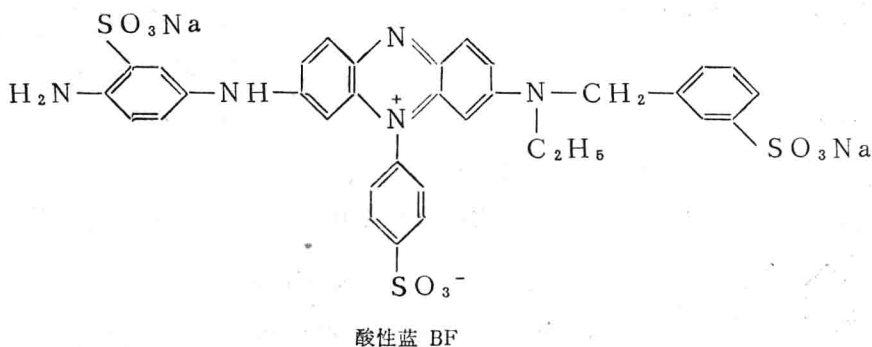
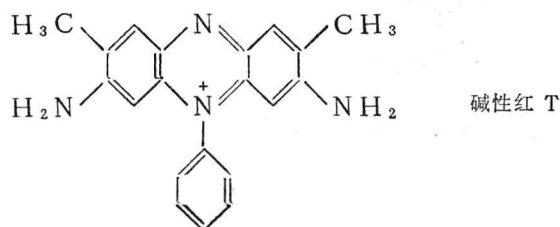
这类染料的品种是一些黄、橙、红，棕色碱性和溶剂染料。例如碱性橙：



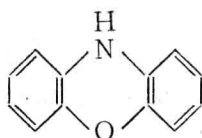
3. 吡嗪(Azine)染料,这类染料具有吩嗪(二氮蒽Phenozine或Dibenzo pyrazine)结构为基础而构成的染料。



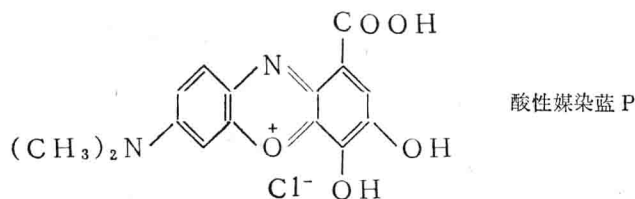
最早生产的合成染料,就是具有吡嗪结构的染料,有橙、红、紫、蓝色的碱性,酸性染料和蓝色、黑色溶剂染料,广泛应用于油墨和油蜡的着色。例如:



4. 噁嗪(Oxazine)染料,是以吩噁嗪(氧氮蒽, Phenoxazine)结构为基础而构成的染料,



这类结构的产品主要为鲜艳的紫色、蓝色,包括碱性、直接、酸性媒染等各类染料都有。例如:



5. 噻嗪(Thiazine)染料,以吩噻嗪(硫氮蒽 Phenothiazine)结构为基础的染料。

