

染料
丛书

活性染料

HUOXING RANLIAO

侯毓汾 程侣伯 主编



化学工业出版社

染料丛书

活性染料

侯毓汾 程侶伯 主编

江苏工业学院图书馆
藏书章

化学工业出版社

(京)新登字039号

内 容 提 要

本书共分八章。第一章为绪论，第二章至第六章以活性基团分类为基础，重点介绍国内外广泛生产的各类活性染料，如卤代均三嗪、卤代二嗪以及乙烯砒型活性染料等。内容包括活性基团的化学、中间体及染料的合成，并结合实例，介绍一些主要品种的基本合成方法。第七章介绍活性染料的染色理论及其应用方法。第八章介绍活性染料结构鉴定以及在合成中必要的分析测试方法。

书中对活性染料发展中的一些重要的基础理论知识，如结构与性能关系，反应机理及动力学等，也从物理化学的基本知识出发作了必要的介绍。

本书可供从事活性染料生产及科研的工人、技术人员、科研人员参考。也可供大专院校精细化工专业的学生、研究生和教师参考。

染料丛书
活性染料
侯毓汾 程伯伯 主编
责任编辑：江 莹
封面设计：任 辉

化学工业出版社出版发行
(北京和平里七区十六号楼)
化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ 印张 $20^{1/2}$ 字数559千字
1991年11月第1版 1991年11月北京第1次印刷
印 数 1—2,170
ISBN 7-5025-0981-3/TQ·543
定 价 17.20元

序

1954年，英国ICI公司的I. D. Rattee和W. E. Stephen创造性地发明了能与纤维发生化学反应的新型染料，并在1956年投入生产。这一染料工业的新成就，被誉为染料化学及生产发展中的一个里程碑，并立即吸引了染料工作者、研究人员和广大染料应用者的极大兴趣和重视。新型染料按其反应原理定名为 Reactive Dyes，应译为反应性染料；但我国染料工作者一直沿用了活性染料的名称。因此本书中暂不改变，仍采用活性染料这一习惯名词。

1856年，W. H. Perkin发现苯胺紫（Mauveine）是偶然性的，是发生在化学家们能够决定这些有机化合物特定的化学结构和特殊用途之前。在Perkin发现苯胺紫以后的30年，才从当时仅仅是一种希望和设想逐渐出现了若干理论问题的探讨，于是，以此为起点，合成了对纤维具有亲和力的染料。由此可以认为，染料化学进入了从有色的有机化合物中去探索新染料、发现新染料、研究和发展染料的新时代。活性染料的出现可认为是在研究染料与纤维发生化学反应的基础上，有目的地产生的发明创造。

1958年，我国的染料工作者们，以对染料工业的高度责任感和紧迫感，对新事物的高度热情，掀起了“向活性染料进军”的热潮，要为我国能自己研究和生产活性染料而奋斗，30多年来，我们在已有的基础上创造出大量活性基团的新类型、活性染料的新品种和开辟了多种活性染料的新领域。今后，我们还将再接再厉努力攀登，向更高的水平不断地前进。

本书为化学工业出版社组织编写的“染料丛书”中的一册，由大连工学院化工学院应用化学系负责编写。全书共分8章，以目前国内已工业化的大类活性染料为主体，从活性基、母体染料的结构与性能关系，染料的合成化学，分析测试及结构鉴定以及活性染

料的应用等方面对活性染料的基础化学及最新进展进行较系统的论述。其中第一章由侯毓汾编写，第三、四、五章由程侣伯编写，第二、六章由胡家振编写，第七章由张壮余编写，第八章由高崑玉编写。此外，姚蒙正参加了第三章的编写，苗蔚荣参加了第二章的编写。全书由侯毓汾、程侣伯主编。

侯毓汾

1989年12月

目 录

第一章 绪 论

1.1 活性染料的发展史·····	1
1.2 活性染料的分子结构及组成·····	3
1.2.1 活性基团·····	4
1.2.2 桥基·····	8
1.2.3 水溶性基团·····	8
1.2.4 母体结构·····	8
1.3 活性染料与纤维的反应性及键的稳定性·····	9
1.4 活性染料的近期进展·····	12
1.4.1 发展新型活性基团·····	12
1.4.2 一浴一步混纺织物染色用活性染料·····	14
1.4.3 含多活性基团的活性染料·····	15
1.4.4 新型染料母体结构·····	15
1.4.5 液状活性染料·····	16
1.4.6 活性分散染料·····	16
参考文献·····	17

第二章 卤代均三嗪活性染料

2.1 概述·····	18
2.2 三聚氯氰及卤代均三嗪染料化学·····	35
2.2.1 三聚氯氰的化学性质·····	35
2.2.2 卤代均三嗪的水解反应·····	37
2.2.3 卤代均三嗪的胺解反应·····	44
2.2.4 卤代均三嗪的醇解·····	47
2.2.5 卤代均三嗪和其它基团的反应·····	49
2.3 氯代均三嗪基活性染料的性质和合成·····	51
2.3.1 三聚氯氰的合成·····	52

2.3.2 二氯均三嗪活性染料	54
2.3.2.1 二氯均三嗪活性染料及其染色纤维的稳定性	54
2.3.2.2 氯原子被其它活泼原子所取代	57
2.3.3 一氯均三嗪活性染料	60
2.3.3.1 一氯均三嗪活性染料中封闭基的影响	60
2.3.3.2 季胺的催化作用	62
2.3.4 桥基的影响	65
2.3.5 母体染料的影响	66
2.3.5.1 黄色氯代均三嗪染料母体	69
2.3.5.2 橙色氯代均三嗪染料母体	71
2.3.5.3 红色氯代均三嗪染料母体	72
2.3.5.4 紫色氯代均三嗪染料母体	73
2.3.5.5 蓝色氯代均三嗪染料母体	74
2.3.5.6 绿色氯代均三嗪染料母体	78
2.3.5.7 棕色氯代均三嗪染料母体	78
2.3.5.8 灰色及黑色氯代均三嗪染料母体	80
2.3.6 氯代均三嗪活性染料的合成	80
2.4 氟代均三嗪活性染料	116
2.4.1 三聚氟氰的合成	116
2.4.2 氟均三嗪染料的合成	117
2.4.3 氟均三嗪染料的结构和性能	125
2.4.3.1 活泼氟原子对活性基活泼性的影响	125
2.4.3.2 封闭基结构对活性基活泼性的影响	127
2.4.3.3 均三嗪环上碳原子的化学位移与水解反应速度常数的关系	131
2.4.3.4 活性基结构对染料-纤维键稳定性的影响	131
参考文献	135

第三章 卤代二嗪型活性染料

3.1 概述	140
3.2 卤代二嗪型活性基团的化学	148
3.2.1 多卤代嘧啶型活性基	148

3.2.2	2-甲砒基-5-氯-6-甲基嘧啶型活性基	160
3.2.3	二氯喹噁啉型活性基	163
3.2.4	卤代二嗪型活性染料与纤维结合键的稳定性	167
3.3	卤代二嗪中间体的合成	171
3.3.1	四氯嘧啶	171
3.3.2	三氟一氯嘧啶	177
3.3.3	甲砒基二氯甲基嘧啶	179
3.3.4	甲基氟氯嘧啶	181
3.3.5	二氯喹噁啉活性基	184
3.3.5.1	2,3-二氯喹噁啉-6-羧酰氯	184
3.3.5.2	2,3-二氯喹噁啉-6-磺酰氯	188
3.3.5.3	2,3-二氯-6-氨基喹噁啉	190
3.3.5.4	2,3-二氯-6-异氰酸酯基喹噁啉	191
3.4	卤代二嗪型活性染料	192
3.4.1	二氟一氯嘧啶型活性染料	192
3.4.1.1	以芳胺基与母体相联接的二氟一氯嘧啶型活性染料	192
3.4.1.2	以氨基与母体相联接的二氟一氯嘧啶型活性染料	202
3.4.2	甲砒基氯基甲基嘧啶型活性染料	208
3.4.3	氟氯甲基嘧啶型活性染料	210
3.4.4	卤代嘧啶型印染助剂	211
3.4.5	二氯喹噁啉型活性染料	212
3.4.5.1	羧酰胺型喹噁啉活性染料	212
3.4.5.2	磺酰胺型喹噁啉活性染料	220
3.4.5.3	偶氮型喹噁啉活性染料	225
3.4.5.4	尿素型喹噁啉活性染料	228
	参考文献	229

第四章 乙烯砒型活性染料

4.1	概述	234
4.2	乙烯砒基的化学	239
4.2.1	乙烯砒基的反应性	239
4.2.2	β -取代乙基砒的转化反应	243

4.2.3 乙烯砒型活性染料应用中的化学	251
4.3 乙烯砒活性基中间体的合成	256
4.3.1 β -羟乙基砒活性基的合成	259
4.3.1.1 亚磺酸法	260
4.3.1.2 硫酸法	270
4.3.2 β -羟乙基砒中间体的酯化	274
4.3.3 β -羟乙基砒中间体的磺化	278
4.4 乙烯砒型活性染料结构	278
4.4.1 单偶氮染料	283
4.4.1.1 黄色品种	283
4.4.1.2 橙色品种	287
4.4.1.3 红色品种	288
4.4.2 双偶氮染料	291
4.4.3 金属络合偶氮染料	292
4.4.4 蒽醌染料	295
4.4.5 酞菁染料	299
4.4.6 其他类型染料	302
4.4.6.1 杂环染料	302
4.4.6.2 氨基上引入 β -羟乙基砒硫酸酯基的染料	303
4.5 典型乙烯砒型活性染料的合成	304
4.5.1 活性黑KN-B的合成	304
4.5.2 活性艳蓝KN-R的合成	306
4.5.3 活性翠蓝KN-G的合成	308
4.6 含 β -(N -甲基- N -磺基乙胺基)乙基砒基的乙烯砒型活性染料	309
参考文献	312

第五章 多活性基活性染料

5.1 概述	318
5.2 单分子非混合型多活性基染料	320
5.2.1 单分子单偶氮染料	320
5.2.2 单分子双偶氮或多偶氮染料	322
5.2.3 单分子双氧氮蒽染料	326

5.3 单分子混合型多活性基染料	333
5.3.1 黄色品种	340
5.3.2 橙色品种	345
5.3.3 红色品种	345
5.3.4 深色双偶氮品种	349
5.3.4.1 蓝黑色品种	349
5.3.4.2 其他深色品种	352
5.3.5 深色含金属偶氮品种	353
5.3.6 蓝、绿色品种	355
5.4 双分子多活性基染料	357
5.4.1 以乙二胺为桥基	361
5.4.2 以苯二胺或其磺酸为桥基	362
5.4.3 以D S D-酸为桥基	365
5.4.4 以联苯胺双磺酸为桥基	366
5.4.5 其他类型桥基	367
5.5 季铵盐均三嗪多活性基染料	368
5.5.1 双分子季铵盐均三嗪染料	371
5.5.2 单分子季铵盐均三嗪染料	374
5.6 多活性基活性染料的结构与性能	379
5.6.1 β -羟乙基砒硫酸酯与卤代均三嗪混合活性基活性染料的结构与性能	379
5.6.2 双分子双一氯均三嗪基活性染料的结构与性能	382
5.6.3 3'-羧基吡啶均三嗪基活性染料的结构与性能	389
5.6.3.1 单分子染料水解动力学	389
5.6.3.2 双分子染料水解动力学	395
5.6.3.3 叔胺对双一氯均三嗪染料反应的催化作用	399
参考文献	401

第六章 其它类型活性染料

6.1 概述	406
6.2 羧酰胺和磺酰胺类	407
6.2.1 卤代乙酰胺类	407

6.2.2	丙烯酰胺及其衍生物	408
6.2.3	卤代丙酰胺类	410
6.2.4	氟代环丁基羧酰胺	416
6.2.5	羟乙基磺酰胺硫酸酯	417
6.3	酮、醚、酯、环氧、乙烯亚胺	417
6.3.1	酮类	417
6.3.2	醚类	418
6.3.3	酯类	419
6.3.4	环氧类	419
6.3.5	乙烯亚胺	423
6.4	酸衍生物	425
6.4.1	磺酰氟	425
6.4.2	磺酸酯	426
6.4.3	磺酰脲	427
6.4.4	硫代硫酸酯	427
6.4.5	叠氮	428
6.4.6	异硫氰酸酯	430
6.4.7	酸酐	431
6.5	五元杂环和六元杂环	432
6.6	甲醛类	435
6.7	膦酸类	440
6.8	芳香族衍生物	448
	参考文献	451

第七章 活性染料的染色原理及实践

7.1	活性染料的染色原理	458
7.1.1	纺织纤维的结构与性质	458
7.1.1.1	纤维素纤维	458
7.1.1.2	蛋白质纤维	459
7.1.2	染料反应基团的反应性	462
7.1.2.1	水解反应	462
7.1.2.2	与纤维的反应	471

7.2 对纤维染色的影响因素	476
7.2.1 染料的亲和力	476
7.2.2 温度的影响	477
7.2.3 直接性与浴比的影响	478
7.2.4 电解质的影响	481
7.2.5 固色时pH值的影响	481
7.2.6 纤维的影响	482
7.2.7 助染剂的影响	483
7.3 确定染色方法的基本原则	485
7.3.1 竭染染色法	486
7.3.2 半连续染色法	489
7.3.3 连续染色法	489
7.4 涤/棉混纺织物的染色	492
7.4.1 染色方法	493
7.4.2 两浴两步法	494
7.4.3 一浴两步法	494
7.4.4 一浴一步法	495
7.4.4.1 分散/活性染料的筛选配伍	495
7.4.4.2 膦酸染料与烟酸均三嗪型染料的染色	497
7.4.4.3 交链染料	500
7.5 蛋白质纤维的染色	503
7.5.1 羊毛的染色性质	504
7.5.2 染羊毛的活性染料	504
7.5.2.1 α -溴丙烯酰胺型染料	505
7.5.2.2 2,4-二氯-5-氯嘧啶染料	506
7.5.2.3 N-甲基牛磺酸羟乙基砒染料	506
7.5.2.4 丙烯酰胺或氯乙酰胺染料	508
7.5.3 影响羊毛染色的因素	508
7.5.3.1 pH与温度的影响	508
7.5.3.2 助染剂的影响	511
7.5.4 羊毛的染色方法	513
7.5.4.1 未经处理的毛条、毛纱及织物的染色法	513
7.5.4.2 经酶毡缩处理后的毛条、毛纱及织物的染色法	513

7.5.4.3 浸轧-冷堆染色法	514
7.5.5 丝的染色方法	515
7.6 织物的印花	515
7.6.1 印浆的组成	515
7.6.1.1 浆料	515
7.6.1.2 染料的选择	516
7.6.1.3 碱剂的选择	517
7.6.1.4 印花工艺	517
7.6.2 棉织物的直接印花	518
7.6.3 棉织物的拔染印花	519
7.6.4 棉织物的防染印花	521
7.6.4.1 防染印花印浆组成及工艺	522
7.6.4.2 涂料色防印花工艺	523
7.6.4.3 活性染料色防印花工艺	523
7.6.5 涤/棉混纺织物的直接印花	524
7.6.6 蛋白质纤维织物的印花	526
7.6.6.1 直接印花	526
7.6.6.2 拔染印花	527
参考文献	529

第八章 活性染料的分析及结构鉴定

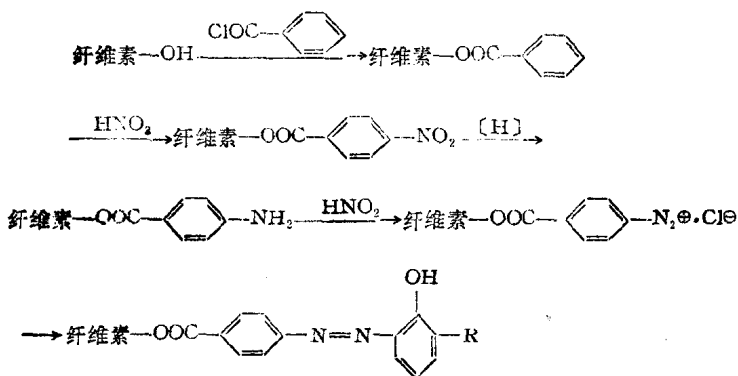
8.1 概述	532
8.2 纤维织物上的染料鉴定	533
8.3 活性染料的分析	537
8.3.1 化学分析法	539
8.3.1.1 重氮化法	539
8.3.1.2 偶合法	541
8.3.1.3 还原法	546
8.3.1.4 活性基团的分析	551
8.3.1.5 金属含量的测定	554
8.3.2 色谱分析	555
8.3.2.1 纸色谱	556

8.3.2.2	薄层色谱	575
8.3.2.3	高效液相色谱	580
8.3.3	光谱分析	585
8.3.3.1	紫外及可见光谱	585
8.3.3.2	红外光谱	589
8.3.3.3	核磁共振谱	593
8.3.4	应用举例	595
8.3.4.1	芳胺与卤代均三嗪(或卤代嘧啶和卤代喹噁啉)的 缩合反应	595
8.3.4.2	活性艳红K-7B	597
8.3.4.3	活性艳蓝X-BR	599
8.3.4.4	间氨基苯基- β -羟乙基砷硫酸酯	600
8.4	活性染料的结构鉴定	603
8.4.1	染料的类别鉴定	603
8.4.2	染料的提纯	604
8.4.3	染料结构鉴定方法	605
8.4.3.1	偶氮染料	605
8.4.3.2	蒽醌染料	608
8.4.3.3	酞菁染料	610
8.4.4	染料结构剖析举例	610
8.4.4.1	活性嫩黄6G	611
8.4.4.2	活性黄8G	612
8.4.4.3	活性黄7GL	614
8.4.4.4	活性黄4R	615
8.4.4.5	活性橙R	617
8.4.4.6	活性红4B	620
8.4.4.7	活性艳蓝3R	621
8.4.4.8	活性翠蓝C4GP	623
8.4.4.9	活性深蓝RGL	627
8.4.4.10	涤/棉印花用蓝黑R	629
8.4.4.11	活性蓝黑RP	632
8.4.4.12	活性棕PNI.H	635
	参考文献	638

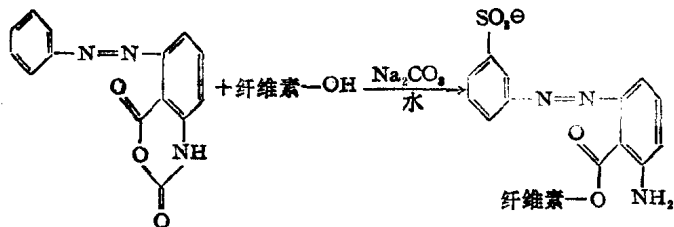
第一章 绪 论

1.1 活性染料的发展史^[1~3]

活性染料的发展，要追溯到1895年Cross和Bevan的研究工作，他们采用浓氢氧化钠处理过的纤维素与酰化剂反应，得到的产物能转化成有色物质：



此后，许多纤维化学工作者开始探索用不同的化学试剂制取各种纤维衍生物，其中与染色有关的是1930年Haller等用三聚氯氰和纤维进行的一系列反应，与Cross和Bevan所做的工作相似。1928年，Granadier用靛红酸酐和纤维化合，发现将棉放在含碳酸钠的靛红酸酐溶液中煮沸时，能得到有色的纤维衍生物。



但得到的染色物水洗牢度较差，特别是游离氨基的存在，使颜色对

pH很敏感。

从30年代到50年代, 尽管在染料与纤维素纤维的化学反应方面进行过较多的研究, 但并没有工业化的突破性进展。与纤维素纤维不同, 在研究可能与羊毛发生化学反应的染料中, 却获得了一定的成就。1929年, 当时的德国IG公司即声称含氯乙酰基的染料染羊毛可得到优异的耐湿处理牢度。在30年代中期, 第一个含氯乙酰基的染料Superamine橙R即由IG公司投放市场。它可认为是第一个毛用活性染料。当然, 当时人们并没有意识到这种高湿处理牢度的性能是来自氯乙酰基中的活泼氯原子与羊毛上的氨基发生了化学反应。但事实上, 在中性或弱酸性介质中, 确实发生了染料与毛间的化学结合。到了40年代中期, 联邦德国的Hoechst公司对乙烯砒及 β -羟乙基砒硫酸酯型染料进行了广泛的研究, 并在1944年以Remalan的牌号生产了两种毛用活性染料即Remalan蓝B及Remalan黄GG。同样, 他们也没有意识到这些染料是可染棉纤维的活性染料。直到真正的棉用活性染料Procion在1956年出现后, 才在1957年以Remagol的牌号正式将乙烯砒型染料改为棉用活性染料。

50年代初, Rattee等人采用2,4-二氯均三嗪系染料, 研究了羊毛的活性染料染色; 1952年, Warren等发表了三聚氯氰与纤维素的反应之后, Rattee等人转而研究含氯代均三嗪活性染料与纤维素的反应。在该系列活性染料的商品化过程中, 曾遇到一个基本困难, 即氯代均三嗪染料贮藏过程中的自动催化分解, 以后, Stephen通过添加缓冲剂的办法解决了这一问题。自从Cross和Bevan开始, 用了将近60年时间扫清了实际应用道路上的障碍, 终于在1956年英国ICI首先成功地生产了第一批纤维素纤维用的活性染料, 商品牌号为Procion。这一年, 正是1856年Perkin发明苯胺染料的100周年。此后, 许多公司相继开发和出售了各类活性染料, 活性染料得到极大的重视和发展。

在过去的30多年中, 活性染料的生产及科研得到了很大的进展。经历了竞争及淘汰的过程。目前, 国外在活性染料开发中占领

先地位的仍是英国、联邦德国及瑞士。70年代以来,随着早期活性染料专利权的消失,日本也开始大力发展活性染料,并取得了较好的效果。迄今为止,国外投入生产的主要活性基团类型有氯代均三嗪型,其代表牌号为英国ICI公司的Procion;氟代均三嗪型,代表牌号为C: bacron F;氟氯嘧啶型,代表牌号为瑞士Sandog公司的Drimarene R;乙烯砜型,代表牌号西德Hoechst公司的Remagol。而母体染料类型也由原来的偶氮、含金属偶氮、蒽醌、酞菁扩充到甲腈、双氧氮蒽等新型结构,丰富了活性染料的色谱。商品加工剂型则由原来单一的粉状增加到颗粒状以及液状染料。

国内活性染料的开发始于1957年,在50年代末到60年代初,我国的染料工作者以极大的热情开始研制及生产活性染料。经过30多年努力,我国的活性染料生产已在染料工业中占有十分重要的地位。上述的一些主要类型的活性基团及母体结构我国均可生产,产品可基本上满足国内印染工业的需要,每年并有大量出口。在新的研究领域,如双分子活性染料、毛用活性染料,涤棉混纺一浴一步高温高压法用染料等方面,均进行了与生产密切结合的研究。总之,我国活性染料的生产及科研在国际上是处于前列的地位,并将取得更大的成就。

1.2 活性染料的分子结构及组成^[4~5]

能够与纤维分子中羟基或氨基等活泼基团起反应的化合物很多,但其中只有很少一部分能在工业上作为活性染料应用,这一点并非意外,考察一下染色条件即可完全清楚。首先,在染色过程中,染料与水的反应和染料与纤维的反应是一种竞争反应,水解后的染料不能再同纤维起作用;因此,实际使用的染料与纤维反应的速率,必须远远大于水解反应。第二,要求染料的亲和力要适中,不能太高,否则造成染色不均匀,且未固色的染料难以洗净;反之,若亲和力太低则吸附能力弱,固色率很低。第三,染料和纤维构成的化学键稳定性要高,否则会发生水解,特别是在碱或酸的作用下,共价键逐渐断裂,导致牢度下降;此外,染料与纤维的化学