



染料化学

候毓汾 朱振华 王任之 编著

化学工业出版社

染料化学

侯毓汾 朱振华 王任之 编著



化学工业出版社

(京)新登字 039 号

内 容 提 要

本书系统阐述了染料的发展、基本概念、染料及纤维的分类、染料的命名及重氮化与偶合的问题。按应用分类每章分别介绍了酸性、酸性络合、中性、直接、冰染、活性、还原、硫化、分散、阳离子染料及有机颜料、荧光增白剂的生产技术、加工技术、反应机理、染色的物理化学和应用,以及与这些染料配套的助剂的合成、性能与应用。

本书由大连理工大学化工学院侯毓汾教授、华东化工学院朱振华教授和天津大学王任之教授联合编写,全书由侯毓汾教授审核与统整。

染料化学

侯毓汾 朱振华 王任之 编著

责任编辑:江 莹

封面设计:任 辉

*

化学工业出版社出版发行
(北京市朝阳区惠新里3号)
朝阳区东华印刷厂印刷
三河市前程装订厂装订
新华书店北京发行所经销

*

开本 850×1168 1/32 印张18 字数510千字
1994年6月第1版1994年6月北京第1次印刷
印 数 1—3000

ISBN 7-5025-1142-3/O·28

定 价 17.50元

目 录

第1章 染料概述	1
1.1 染料的概念	1
1.2 染料工业的基本原料和中间体	2
1.3 染料工业的发展	2
1.4 光和染料颜色关系的基本概念	4
1.4.1 光的性质	4
1.4.2 光和色的关系	7
1.4.3 染料分子与颜色的关系	11
1.5 染料商品加工	17
1.6 颜色的测量	18
1.6.1 颜色视觉的特征	19
1.6.2 三刺激值	19
1.6.3 色的表示方法	21
1.6.4 色差	22
1.6.5 色深值	23
第2章 纺织纤维、染料的分类及命名	24
2.1 纺织纤维概述	24
2.2 纤维素纤维	26
2.3 蛋白质纤维	27
2.4 人造纤维	30
2.4.1 粘胶纤维	30
2.4.2 醋酸纤维素纤维	31
2.5 合成纤维	31
2.6 染料的分类及命名	34
2.6.1 染料的分类	34
2.6.2 染料的命名	37
2.6.3 《染料索引》的染料编号	38

第3章 重氮化与偶合	40
3.1 重氮化反应	40
3.1.1 概述	40
3.1.2 重氮盐的结构及性质	41
3.1.3 重氮化反应机理	45
3.1.4 重氮化反应动力学	46
3.1.5 各种芳胺的重氮化	50
3.2 偶合反应	54
3.2.1 影响偶合反应的因素	55
3.2.2 偶合反应动力学及反应机理	64
3.2.3 偶合反应终点控制	67
3.3 偶氮染料的互变异构现象	68
3.3.1 羟基偶氮染料的互变	68
3.3.2 萘系羟基偶氮染料	69
3.3.3 苯系及其他羟基偶氮染料	72
第4章 酸性染料、酸性络合染料及中性染料	75
4.1 概述	75
4.2 强酸性染料	79
4.2.1 强酸性偶氮染料	79
4.2.2 强酸性蒽醌染料	82
4.2.3 强酸性三芳甲烷染料	83
4.2.4 羟基氧蒽酸性染料	86
4.3 弱酸性染料	87
4.3.1 概述	87
4.3.2 黄色弱酸性染料	88
4.3.3 红色弱酸性染料	89
4.3.4 蓝、绿、黑色弱酸性染料	93
4.3.5 锦纶染料的最近发展	99
4.4 酸性媒介染料与酸性金属络合染料	101
4.4.1 概述	101
4.4.2 金属络合偶氮染料的结构	101
4.4.3 酸性媒介染料的合成	106

4.4.4 酸性络合染料的合成	111
4.5 中性染料	114
4.5.1 概述	116
4.5.2 偶氮型中性染料的合成	118
4.5.3 甲臍型中性染料的合成	123
4.5.4 中性皮革染料	126
4.6 胺性染料及金属络合染料的染色	126
4.6.1 强酸性染料的染色	126
4.6.2 弱酸性染料的染色	127
4.6.3 酸性媒介染料的染色	128
4.6.4 酸性络合染料的染色	129
4.6.5 中性染料的染色	129
第5章 直接染料	131
5.1 概述	131
5.1.1 直接染料的用途及分类	131
5.1.2 直接染料的结构与直接性	133
5.2 偶氮型直接染料	134
5.2.1 尿素型单偶氮直接染料	134
5.2.2 多偶氮直接染料	136
5.2.3 联苯胺直接染料	140
5.2.4 联苯胺的代用	143
5.2.5 三聚氰酰型直接染料	148
5.2.6 铜络直接染料	149
5.3 二苯乙烯型直接染料	150
5.4 直接染料的应用	152
5.4.1 直接染料的染色	152
5.4.2 提高直接染料染色牢度的方法	154
第6章 冰染染料	156
6.1 冰染染料的特点	156
6.2 色酚	157
6.3 色基	160
6.4 色盐	163

6.5 色酚——稳定重氮盐配制剂	105
第7章 活性染料	108
7.1 概述	108
7.2 活性染料的活性基	110
7.2.1 各种类型的活性基	110
7.2.2 活性染料与纤维反应的类型	114
7.3 活性染料的合成	117
7.3.1 染料母体	117
7.3.2 含氮杂环活性基的活性染料	183
7.3.3 乙烯砜型活性染料	115
7.3.4 多活性基活性染料	189
7.4 活性染料的应用	205
7.4.1 活性染料的染色	205
7.4.2 活性染料的印花	206
7.5 活性染料的性能改进和发展	207
7.5.1 活性染料与纤维的反应和活性染料的水解反应	208
7.5.2 染料与纤维的反应活泼性与染色纤维对碱的稳定性	212
7.5.3 “染料-纤维”化合物的水解稳定性	215
7.5.4 蛋白质纤维用活性染料的发展	217
7.5.5 合纤及其混纺纤维用活性染料的发展	221
第8章 还原染料	227
8.1 概述	227
8.2 靛族染料	228
8.2.1 概述	228
8.2.2 靛蓝及其衍生物	229
8.2.3 硫靛及其衍生物	232
8.2.4 其他靛族染料	235
8.2.5 靛族染料分子结构与颜色的关系	237
8.3 稠环酮类染料	239
8.3.1 概述	239
8.3.2 蒽醌衍生物染料	240
8.3.3 蒽醌衍生物还原染料	262

8.3.4	萘四羧酸和花四羧酸衍生物染料	279
8.3.5	稠环酮类还原染料的性质	281
8.4	可溶性还原染料	284
8.4.1	概述	284
8.4.2	溶靛素	285
8.4.3	溶蒽素	286
8.5	还原染料的光脆性	288
第9章	硫化染料	290
9.1	概述	290
9.2	用烘焙法制硫化染料	292
9.3	用煮沸法制硫化染料	293
9.3.1	硫化黑	293
9.3.2	防脆硫化黑	295
9.3.3	硫化蓝	295
9.3.4	硫化还原染料	297
9.4	缩聚染料	299
第10章	分散染料	301
10.1	概述	301
10.2	偶氮分散染料	303
10.2.1	重氮组分和偶合组分	303
10.2.2	黄、橙、黄棕色偶氮分散染料	309
10.2.3	偶氮型红色分散染料	312
10.2.4	蓝色分散染料	314
10.2.5	偶氮型分散染料颜色的规律	318
10.3	蒽醌型分散染料	320
10.3.1	蒽醌分子结构中取代基对染料颜色的影响	320
10.3.2	蒽醌分散染料举例	327
10.4	其他类型分散染料	334
10.4.1	硝基二苯胺型	334
10.4.2	苯并咪唑型	335
10.4.3	苯乙烯型分散染料	337
10.4.4	喹啉酮型分散染料	337

10.5 分散染料成品处理及应用	338
10.5.1 分散染料成品处理	338
10.5.2 分散染料的应用方法	340
10.5.3 分散染料染色机理	341
10.6 分散染料的耐升华性能	342
10.7 分散染料的发展	346
10.7.1 混合染料	347
10.7.2 转移印花用分散染料	348
10.7.3 液体分散染料	350
10.7.4 涤-棉混纺一浴染料	350
第11章 阳离子染料	356
11.1 引言	356
11.1.1 概述	356
11.1.2 阳离子染料的分类	358
11.2 隔离型阳离子染料	360
11.2.1 隔离型偶氮阳离子染料	360
11.2.2 隔离型蒽醌阳离子染料	362
11.3 共轭型阳离子染料	364
11.3.1 共轭型三芳甲烷阳离子染料	364
11.3.2 共轭型吖嗪类阳离子染料	369
11.3.3 共轭型菁类阳离子染料	370
11.3.4 共轭型卟啉酰胺阳离子染料	395
11.4 阳离子染料的最近发展	398
11.5 阳离子染料的染色	404
11.5.1 染色方法及机理	404
11.5.2 阳离子染料的饱和因素 f 值	406
11.5.3 阳离子染料染色时的配伍值	406
11.5.4 阳离子染料的配伍值与结构的关系	409
第12章 有机颜料	412
12.1 有机颜料的意义	412
12.2 有机颜料的用途及性能	413
12.2.1 印墨	413

12.2.2	涂料	413
12.2.3	原液着色染料(颜料)	414
12.2.4	涂料印花染料	415
12.2.5	塑料着色	416
12.2.6	橡胶着色	417
12.3	有机颜料的生产条件及物理形态对产品性能的影响	417
12.3.1	颜料颗粒的大小及粒度分布	418
12.3.2	颜料的结晶形态	419
12.3.3	颜料的软质结构	420
12.3.4	颜料的挤水换相	421
12.3.5	颜料颗粒的表面处理	421
12.4	偶氮颜料	423
12.4.1	乙唑乙酞芳胺及吡唑啉酮系偶氮颜料	423
12.4.2	2-萘酚及2-羟基萘-3-甲酞芳胺系偶氮颜料	424
12.4.3	缩合型偶氮颜料	425
12.4.4	苯并咪唑酞颜料	426
12.5	酞菁颜料	428
12.5.1	颜料酞菁蓝	429
12.5.2	颜料酞菁绿	432
12.5.3	其他的酞菁类颜料	433
12.5.4	酞菁素	433
12.6	色淀颜料	436
12.6.1	偶氮色淀	436
12.6.2	酞菁色淀	438
12.6.3	碱性染料色淀	438
12.7	还原颜料	439
12.8	吡啶啉酮颜料	440
12.9	二噁嗪颜料	443
12.10	异吡啉啉酮颜料	445
12.11	有机荧光颜料	446
12.11.1	有机荧光颜料	446
12.11.2	荧光树脂颜料	447

12.12	有机颜料的品质鉴定	448
12.12.1	直接对有机颜料的检验	448
12.12.2	对已用颜料着色的材料的检验	448
第13章	荧光增白剂	450
13.1	引言	450
13.2	二苯乙烯型荧光增白剂	453
13.2.1	4,4'-双酰氨基二苯乙烯型荧光增白剂	454
13.2.2	4,4'-双三氮苯基氨基二苯乙烯型增白剂	455
13.2.3	4-三氮唑基二苯乙烯型荧光增白剂	457
13.3	香豆满酮型荧光增白剂	460
13.3.1	3-苯基-7-取代氨基香豆满酮荧光增白剂	460
13.3.2	4-甲基-7-取代氨基香豆满酮荧光增白剂	464
13.3.3	3-羧基取代香豆满酮荧光增白剂	465
13.4	吡唑啉型荧光增白剂	466
13.5	苯并氧氮茂型荧光增白剂	469
13.5.1	不对称型噁唑啉荧光增白剂	469
13.5.2	对称型噁唑啉荧光增白剂	473
13.6	萘二甲酰亚胺型荧光增白剂	476
13.6.1	4-酰氨基萘二甲酰亚胺型荧光增白剂	476
13.6.2	4-烷氧基萘二甲酰亚胺型荧光增白剂	476
第14章	助剂	478
14.1	引言	478
14.1.1	概述	478
14.1.2	助剂的化学结构和分类	479
14.2	表面活性剂的基本性质和作用	481
14.2.1	表面张力和胶束 (Micelle)	481
14.2.2	表面活性剂的基本性质及用途	484
14.2.3	表面活性剂的派生性质及用途	486
14.3	阴离子表面活性剂	488
14.3.1	烷基硫酸酯盐	488
14.3.2	烷基磺酸盐	490
14.3.3	烷基芳基磺酸盐	491

14.3.4	<i>N,N'</i> -油酐甲基牛磺酸盐及油酐氨基酸钠	494
14.3.5	磺基丁二酸异辛酯	495
14.4	阴离子型表面活性剂	496
14.5	非离子型表面活性剂	498
14.5.1	概述	498
14.5.2	脂肪醇聚氧乙烯醚表面活性剂	499
14.5.3	烷基苯酚聚氧乙烯醚表面活性剂	500
14.5.4	脂肪胺聚氧乙烯醚	501
14.5.5	脂肪酸酯类非离子型表面活性剂(多元醇型表面活性剂)	501
14.5.6	聚醚型非离子表面活性剂	502
14.6	两性型表面活性剂	502
14.7	整理助剂	503
第15章	有机染料颜色的近代理论	506
15.1	颜色的量子力学基础	506
15.1.1	原子轨道与杂化轨道	506
15.1.2	颜色的分子轨道理论	509
15.1.3	颜色的价键法理论	513
15.1.4	颜色的自由电子模型理论	515
15.2	有机染料的颜色理论	517
15.2.1	偶氮染料的颜色理论	517
15.2.2	蒽醌染料的颜色理论	525
15.2.3	杂氮蒽染料的颜色理论	534
15.2.4	二芳甲烷及三芳甲烷染料的颜色理论	535
15.2.5	苯乙烯菁及二氮杂苯乙烯菁染料的颜色理论	537
15.2.6	醌族及稠环还原染料的颜色理论	546
15.2.7	酞菁、血红素及叶绿素的颜色	548
附录	染料的染色牢度	551
1.	染料的染色牢度	551
2.	染料的染色牢度类别	552
3.	染色牢度的评级	554
4.	染色织物的耐光牢度	555
5.	染色织物的耐气候牢度	557

6. 染色织物的耐洗和耐刷洗牢度	558
7. 染色织物的耐汗渍牢度	560
8. 染色织物的耐摩擦牢度	561
9. 染色织物的耐氯漂和氯浸牢度	561
10. 染料染色的耐升华牢度	561
参考文献	562

第1章 染料概述

1.1 染料的概念

人们在长期的劳动、实践过程中，从自然界存在的有色物质——植物和动物体中取得了染料，靛蓝、茜素，五倍子、胭脂红等是我国古代最早应用的植物和动物染料。我国和其他文化发达较早的国家都是应用染料最早的国家，现代的有机染料工业生产仅有一百多年的历史，19世纪中叶，产业革命提高了生产力，由于纺织工业的发展，要求大量供应染料，随冶金工业兴起的炼焦工业的副产煤焦油，提供了有机染料的研究和生产条件。1857年，英国的伯琴（W.H.Perkin），用煤焦油中的苯制得了有机合成染料苯胺紫（Marveine），并实现了工业化生产。随后，各种染料相继出现。20世纪初出现了第一个稠环还原染料，1956年又出现了活性染料。近20年来，随着合成纤维的大量发展，有机染料得到极其广泛的应用。

有色的有机化合物，采用适当的方法，能使纤维材料或其他物质染成鲜明而坚牢的颜色，称为有机染料。染料可溶于水或溶剂，或可转变成溶液而染色，或者经后处理成为分散状态而被应用。不溶于水的有色物质，经适当处理后能涂在物体表面着色的称为颜料。有些可溶性的染料，转变成不溶于水的色淀。另有一些染料，是用中间体直接在纤维上生成的。

有机染料主要应用于各种纤维的染色。如棉、麻、毛、丝、毛皮和皮革以及人造纤维、合成纤维如粘胶、涤纶、锦纶、维纶、腈纶等。此外，亦广泛应用于橡胶制品、塑料、油脂、油墨、墨水、照相材料、印刷、造纸、食品、医药等方面。染料在医药方面作为细胞的染色物质，近年来还应用于阐明蛋白质结构、探索酶的活性等，具有发展前途。由于染料的光谱范围广，自近紫外至近红外都有广阔的谱带。而

使染料应用于激光技术。染料电学方面的性能也逐步被应用于工业，例如染料吸收能量、发光电和化学效应。染料作为能量转换器或光谱增感作用等正日益得到应用。

可见，染料不仅从染色性能方面为满足人们物质和文化生活的需要服务，而且在近代科学技术发展中正发挥其作用。

1.2 染料工业的基本原料和中间体

染料的品种很多，所用有机原料主要是芳香烃类及其衍生物，近年来也有采用杂环化合物作为染料的基本原料，这些基本原料主要来自炼焦工业副产物。随着石油化工产品的发展，染料工业的苯系和其他原料来源将日益利用大规模生产的石油化工产品。

从基本原料经过一系列有机合成单元操作如：引入磺酸基、羟基、羟烷基、氨基以及其他取代基团，合成染料中间体以适应染料色谱和应用性能的要求。

某些中间体可用于一系列染料品种的生产，因此产量较大，如苯胺、苯酚、硝基甲苯、硝基氯苯、苯胺磺酸、H-酸、J-酸、萘胺、萘酚、蒽醌、氨基蒽醌、溴氨酸及其他衍生物，常常集中生产，以供应各种类型染料生产的需要。有些专用的中间体只限于个别的染料生产，就常常从原料开始到染料产品都在染料厂甚至同一车间来组织生产。例如，制还原染料的氯蒽醌、冰染色酚的2,3-酸、分散染料中的N-羟烷基苯胺及其酯、N-氰烷基苯胺衍生物、阳离子染料的杂环中间体以及其他衍生物等。

1.3 染料工业的发展

有机染料最早是在英国实现工业生产的。由于染料类型和应用范围日益扩大，原料来源日益丰富，产量和品种发展迅速。世界染料总产量从1950年的27万吨增长到1980年的80万吨，见表1—1。

1981年世界染料产量及比例如下：

	产量	%		产量	%
西欧	250 000	39	中国	57 000	9
东欧	147 000	23	日本	51 000	8
美国	109 000	17	印度	13 300	2

表 1—1 世界染料总产量 (单位: 千吨)

年 代	1950	1955	1960	1965	1970	1976	1978	1980
染料总产量	270.2	324.1	402.4	500.0	700.0	636.0	816.5	800.0

我国是最早应用天然染料的国家,但近百年来,半殖民地半封建的旧中国成了染料商品竞争的市场,每年进口大量染料,仅1937年染料进口竟达一万五千吨左右,是当时世界上染料进口量最大的国家之一。

解放前,进口染料充满市场,被垄断供应、操纵价格,从经济上被恣意掠夺。半殖民地半封建的旧中国无法建立自己的重工业,既没有钢铁工业,又无炼焦工业副产,更无从开发石油工业,所以也无法建立独立的染料工业。新中国成立后,有计划有步骤地建设了染料工业,建立了染料研究机构,创建高等学校,染料专业来培养专业人才,在发展国民经济第一个五年计划的年代里,建立了我国第一个规模较大的染料厂,生产了还原染料和中间体,扩建和改造了一批旧企业。1958年研究和生产了活性染料,标志着我国染料工业发展到了一个新阶段。染料生产由主要依靠进口,到逐年增加自给,从仿制逐步转向创新,现已能生产各种类型的染料,提供各种纤维织物的染色和印花。对于其他工业方面所需染料、颜料等亦得到了巨大发展。各类染料的质量不断提高、品种不断增加和更新,为发展我国的染料工业作出了巨大贡献。

近年来由于合成纤维大量发展,染料的研究和生产对适应各种合成纤维专用染料方面获得很大进展,分散染料和阳离子染料发展非常迅速。另一方面,近年来对染料生产上的环境保护、三废治理问题,给予了极大重视。一是改革工艺路线,去除工艺过程中采用的对人体有害的原料,如把硫酸汞作蒽醌 α -磺酸定位催化剂,改用非汞工艺路线生产。另一种途径是改革品种的分子结构,如致癌性严重的联苯

胺染料的代用染料已在研究和生产,并取得有效成果。治理三废、综合利用等工作,在染料及中间体生产中已取得显著成效。

虽然我国染料工业取得了巨大成就,但与国内需要和世界先进水平相比尚存在差距。例如,质量较高的染料品种所占比重还较低,合成纤维用的染料离需要的差距还较大。在科学技术方面,需重视开展理论研究,以便突破某些关键,促进理论和生产水平的提高,适应纺织工业大发展的需要提供各种合成纤维及混纺织物印染所需要的新染料。应广开原料来源,充分利用我国石油、煤焦油及其他工业的联、副产品,生产各种染料中间体。染料工业尽快采用现代技术,逐步实现生产现代化,提高产品质量和劳动生产率。积极进行“三废”综合利用,化害为利,化废为宝。

我们中华民族在人类文明发展史上曾经有过杰出的贡献,在染料历史上,也曾有过丰富的实践和可贵的经验,我们一定能迅速改变我国染料工业的落后面貌,赶上和超过世界先进水平,作出新的贡献。

1.4 光和染料颜色关系的基本概念

任何染料品种,必须满足两个基本要求:首先是有颜色;然后是可以纤维上染色。

染料的颜色和染料分子本身结构有关,也和照射在染料上的光线性质有关。光线照射在不同结构的染料分子上出现不同的颜色,要了解染料颜色和分子结构之间的关系,必须先了解光的有关性质、人的眼睛对于光线的生理感觉以及光线照射在物质上光能所引起物质内能变化等问题。

关于染料的分子结构与颜色的关系,目前还不能够圆满解释各种现象,但人们在染料生产和研究过程中总结的若干经验规律,提供对染料颜色和结构关系问题进行探讨的实践基础。此书要介绍光线和颜色的有关基本概念,简单归纳有关染料分子结构和颜色关系的若干经验规律,最后将介绍有机染料发色的近代理论。

1.4.1 光的性质

日光由各种波长的光组成。太阳是能够发光的自然光源,电灯、