



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

# 精细化学品化学

The Chemistry of  
Fine Chemicals

沈永嘉 主编



高等教育出版社

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

---

# 精细化学品化学

## The Chemistry of Fine Chemicals

沈永嘉 主编

高等教育出版社

## 内容提要

本书是普通高等教育“十一五”国家级规划教材。

为适应教学需要和学时要求,同时也考虑到在精细化工行业附加值高、技术含量高的精细化学品几乎全是通过精细有机合成得到,故本书中特别强调化学合成及其相关知识。同时,作者还将精细化工领域内的最新研究成果,成熟的技术、工艺融入本书。本书内容涉及染料、有机颜料、荧光增白剂、功能性色素、农药的发展历史、合成(生产)、应用以及对环境和人类安全诸方面。

本书可供高等学校相关专业高年级本科生和研究生使用,也可供工程技术人员参考。

## 图书在版编目(CIP)数据

精细化学品化学 The Chemistry of Fine Chemicals/  
沈永嘉主编. —北京:高等教育出版社,2007.6  
ISBN 978-7-04-021466-6

I. 精… II. 沈… III. 精细化工-化工产品-高等学校-教材 IV. TQ072

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 064273 号

策划编辑 翟 怡 责任编辑 刘 佳 封面设计 张申申 责任绘图 朱 静  
版式设计 陆瑞红 责任校对 金 辉 责任印制 尤 静

---

出版发行	高等教育出版社	购书热线	010-58581118
社 址	北京市西城区德外大街 4 号	免费咨询	800-810-0598
邮政编码	100011	网 址	<a href="http://www.hep.edu.cn">http://www.hep.edu.cn</a>
总 机	010-58581000		<a href="http://www.hep.com.cn">http://www.hep.com.cn</a>
经 销	蓝色畅想图书发行有限公司	网上订购	<a href="http://www.landaco.com">http://www.landaco.com</a>
印 刷	化学工业出版社印刷厂		<a href="http://www.landaco.com.cn">http://www.landaco.com.cn</a>
		畅想教育	<a href="http://www.widedu.com">http://www.widedu.com</a>
开 本	787×1092 1/16	版 次	2007 年 6 月第 1 版
印 张	26	印 次	2007 年 6 月第 1 次印刷
字 数	630 000	定 价	27.10 元

---

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 21466-00

# 编委会成员

---

主编 沈永嘉

编委 (按姓氏笔画顺序排列)  
王成云(华东理工大学)  
何瑾馨(东华大学)  
陈孔常(华东理工大学)  
沈永嘉(华东理工大学)  
徐晓勇(华东理工大学)

# 前 言

“精细化学品化学”是一门本科生的课程，衍生于华东理工大学（原华东化工学院）染料专业的专业课——“染料化学”。1985年染料专业被改建为精细化工专业后，我校程铸生教授为该课程主编了同名教材《精细化学品化学》，内容涉及染料、荧光增白剂、有机颜料、表面活性剂、涂料、香料、化妆品、农药、光谱增感染料和彩色显影成色剂等。至今已经过了20多年，在这期间，精细化工行业有了飞速的发展，例如，染料中的某些偶氮染料已经在全球范围内被禁用；功能性染料已经被规模化生产而且在许多高技术领域得到应用；我国的有机颜料产量已经占全球产量的50%以上，高性能有机颜料的研发与生产在我国已经初显端倪；无机颜料（尤其是用重金属制成的）因为对环境的污染问题，其应用领域逐步萎缩；绿色化学和对环境友好的农用化学品逐步深入人心，等等。

另一方面，高等学校的教学改革在这期间也有很大的起色，原先作为“精英教育”的高等教育如今已经普及为“大众化教育”，越来越多的高中生进入了高等院校学习。2006年招收的硕士研究生人数已经大大超过了1978年招收的本科生人数。如何衔接本科教育与研究生教育已经是一个不可回避的问题。为了使教学内容紧跟形势，与时俱进，在理论上与实践上都非常有必要为“精细化学品化学”这门课程重新编写一本教材。

由于在精细化工行业，附加值高、技术含量高的精细化学品几乎全是通过精细有机合成得到的，因此编写本教材的一个出发点是强调化学合成的知识点，涉及的精细化学品全部都是需要通过多步反应获得的，以符合本书的书名。

参与本书编写的作者常年工作在教学和科研第一线，研究领域主要集中在精细化工领域。他们结合自身的科研经历，对色素（含染料与有机颜料）、荧光增白剂、功能性色素以及农药的发展历史、合成（生产）、应用以及对环境和人类安全诸方面的影响一层一层地进行了详细的论述。本书可供高等学校相关专业高年级本科生和研究生使用，也可供工程技术人员参考。

在本书的编写过程中，染料部分的内容由何瑾馨和沈永嘉编写，有机颜料和荧光增白剂部分的内容由沈永嘉编写，功能性色素部分的内容由王成云和陈孔常编写，农用化学品部分的内容由徐晓勇编写，全书由沈永嘉统稿。限于作者的水平，谬误之处在所难免，敬请读者批评指正。

作 者

2006年10月于华东理工大学

# 目 录

第1章 绪论	1	2.5.3 杂环蒽醌类染(颜)料	32
1.1 精细化学品与精细化工	1	2.5.4 稠环蒽醌	36
1.1.1 精细化学品和专用化学品	1	2.6 直接染料	39
1.1.2 精细化工	1	2.6.1 直接染料的类别	40
1.2 精细化学品分类	2	2.6.2 直接染料的染色	40
1.3 精细化学品的生产特点	2	2.7 冰染染料	41
1.3.1 产品具有特定功能	2	2.7.1 色基	41
1.3.2 批量小、品种多	2	2.7.2 色盐	42
1.3.3 生产技术要求高	2	2.7.3 色酚	43
1.3.4 产品附加值高,投资回报可观	2	2.7.4 乙酰乙酰芳胺( $\beta$ -酮基酰胺) 衍生物	44
1.4 绿色化学的概念	3	2.8 还原染料	45
第2章 染料	4	2.8.1 还原染料的分类、结构和性质	45
2.1 概述	4	2.8.2 还原染料的还原概念	50
2.1.1 染料的分类及命名	4	2.9 硫化染料	51
2.1.2 染料的商品化加工	7	2.9.1 硫化染料的分类	52
2.1.3 染色牢度	7	2.9.2 硫化染料的染色机理	53
2.1.4 《染料索引》简介	8	2.10 酸性染料	55
2.1.5 禁用染料	9	2.10.1 酸性染料的化学结构类别	56
2.2 光和颜色	11	2.10.2 酸性染料结构与应用性能的关系	58
2.2.1 颜色	11	2.11 活性染料	60
2.2.2 光和能量	13	2.11.1 活性染料的结构及性能	61
2.2.3 光的吸收与发射	14	2.11.2 染料母体	63
2.2.4 颜色和化学结构的关系	14	2.11.3 活性染料的合成	64
2.3 染料的发展史	18	2.11.4 活性染料与纤维的染色机理	65
2.4 重氮化和偶合反应	19	2.12 分散染料	69
2.4.1 重氮化反应	19	2.12.1 分散染料的分类	70
2.4.2 偶合反应	24	2.12.2 重要品种的合成	72
2.5 合成蒽醌类染(颜)料的基本 反应	28	2.12.3 分散染料的商品化加工	77
2.5.1 由1-氨基蒽醌衍生的染(颜)料	28	2.12.4 分散染料结构与染色性能	78
2.5.2 由羟基蒽醌衍生的染(颜)料	31	2.13 阳离子染料	83
		2.13.1 阳离子染料的分类	84

2.13.2 阳离子染料的溶解性 .....	87	3.10.2 黄/橙色苯并咪唑酮颜料 .....	137
2.13.3 对 pH 的敏感性 .....	87	3.10.3 红色苯并咪唑酮颜料 .....	138
2.13.4 阳离子染料的配伍性 .....	87	3.10.4 颜料合成及后处理 .....	138
2.13.5 阳离子染料的合成 .....	89	3.10.5 晶体结构分析 .....	139
2.13.6 新型阳离子染料 .....	93	3.11 偶氮缩合颜料 .....	140
2.14 食用染料 .....	98	3.12 金属络合颜料 .....	143
2.14.1 合成食用染料的主要品种 .....	98	3.12.1 偶氮型金属络合颜料 .....	145
2.14.2 合成 .....	100	3.12.2 氮甲川型金属络合颜料 .....	145
<b>第3章 有机颜料</b> .....	102	3.13 酞菁颜料 .....	147
3.1 概述 .....	102	3.13.1 铜酞菁的生产方法 .....	148
3.1.1 有机颜料的定义 .....	102	3.13.2 铜酞菁的颜料化 .....	149
3.1.2 有机颜料与染料的异同 .....	102	3.13.3 卤代铜酞菁及其颜料 .....	150
3.1.3 有机颜料与无机颜料的差异 .....	102	3.13.4 高氯代或氯、溴混合取代铜酞菁 的合成 .....	151
3.1.4 有机颜料的历史和发展 .....	103	3.13.5 氯代、溴代或氯溴混合取代铜酞 菁的颜料化 .....	152
3.1.5 国内外有机颜料生产概况 .....	113	3.14 喹吡啶酮类颜料 .....	152
3.2 有机颜料的分类 .....	113	3.14.1 喹吡啶酮颜料的合成 .....	153
3.2.1 偶氮类颜料 .....	113	3.14.2 取代喹吡啶酮颜料的合成 .....	155
3.2.2 多环类颜料 .....	115	3.14.3 喹吡啶酮颜料的同质多晶性 .....	156
3.3 化学结构与应用性能的关系 .....	117	3.14.4 喹吡啶酮颜料的应用性能 .....	156
3.3.1 双偶氮颜料与同类型单偶氮颜料 的色光比较 .....	117	3.15 花系和苝酮系颜料 .....	157
3.3.2 有机颜料的化学结构与耐晒牢度 和耐气候牢度的关系 .....	118	3.15.1 花系颜料 .....	159
3.3.3 有机颜料的化学结构与耐溶剂性 能和耐迁移性能的关系 .....	119	3.15.2 苝酮颜料 .....	160
3.4 晶体结构与同质多晶性 .....	122	3.16 硫靛类颜料 .....	162
3.4.1 晶体结构与颜料颜色的关系 .....	122	3.16.1 中间体和颜料的合成 .....	162
3.4.2 有机颜料的同质多晶性 .....	123	3.16.2 颜料化 .....	162
3.5 单偶氮黄色和橙色颜料 .....	124	3.17 二噁嗪类颜料 .....	163
3.6 双偶氮颜料 .....	126	3.18 异吲哚啉酮和异吲哚啉有机 颜料 .....	165
3.7 $\beta$ -萘酚系颜料 .....	129	3.18.1 异吲哚啉酮颜料的合成 .....	166
3.8 色酚 AS 系列颜料 .....	130	3.18.2 异吲哚啉类有机颜料的合成 .....	167
3.9 色淀颜料 .....	132	3.19 吡咯并吡咯二酮系颜料 .....	167
3.9.1 黄色色淀颜料 .....	133	3.19.1 DPP 的合成 .....	168
3.9.2 $\beta$ -萘酚色淀颜料 .....	133	3.19.2 分子结构和颜色 .....	169
3.9.3 2,3-酸类色淀颜料 .....	134	3.19.3 DPP 化合物的化学性质 .....	172
3.9.4 色酚 AS 类色淀颜料 .....	135	3.19.4 固态性能 .....	174
3.9.5 含磺酸基的萘系色淀颜料 .....	135	3.20 喹酞酮类颜料 .....	177
3.10 苯并咪唑酮颜料 .....	136	3.21 有机颜料的毒性 .....	179
3.10.1 5-氨基苯并咪唑酮的合成方法 .....	137	3.21.1 生态影响 .....	180

3.21.2 毒性 .....	180	增白剂的合成 .....	215
3.21.3 酞菁类化合物的生理活性和 毒性 .....	183	4.7.6 1,3-二苯基吡啶啉类荧光增白剂 的合成 .....	217
<b>第4章 荧光增白剂</b> .....	186	4.7.7 香豆素(coumarin)类荧光增白剂的 合成 .....	217
4.1 概述 .....	186	4.7.8 萘酰亚胺类荧光增白剂的合成 .....	219
4.1.1 荧光增白剂的定义 .....	186	4.7.9 杂类 .....	221
4.1.2 增白与漂白 .....	186	<b>第5章 功能性染料</b> .....	223
4.2 荧光增白剂的分类 .....	187	5.1 光致变色色素 .....	223
4.2.1 碳环类 .....	187	5.1.1 有机光致变色色素的种类 .....	224
4.2.2 三嗪基氨基二苯乙烯类 .....	187	5.1.2 光致变色色素的合成 .....	227
4.2.3 二苯乙烯-三氮唑类 .....	188	5.1.3 光致变色色素的应用 .....	232
4.2.4 苯并噁唑类 .....	188	5.2 热致变色色素 .....	233
4.2.5 呋喃、苯并呋喃和苯并咪唑类 .....	188	5.2.1 无机热致变色材料 .....	234
4.2.6 1,3-二苯基吡啶啉类 .....	188	5.2.2 有机热致变色材料 .....	234
4.2.7 香豆素类 .....	188	5.2.3 热致变色色素的合成 .....	238
4.2.8 萘酰亚胺类 .....	189	5.2.4 热致变色材料的应用 .....	245
4.2.9 杂类 .....	189	5.3 电致变色色素 .....	246
4.2.10 按应用分类 .....	189	5.3.1 电致变色色素的种类及变色机理 .....	247
4.3 荧光增白剂的命名与商品名 .....	189	5.3.2 有机电致变色色素 .....	248
4.4 荧光增白剂的增白机理及性能 .....	190	5.3.3 有机电致变色材料的合成与器件 制备 .....	251
4.4.1 化合物结构与荧光色调 .....	190	5.3.4 电致变色材料的应用 .....	253
4.4.2 白光、白色和白度 .....	194	5.4 电致发光材料 .....	256
4.4.3 影响荧光增白剂性能的一些因素 .....	196	5.4.1 电致发光器件结构和发光机理 .....	257
4.5 荧光增白剂的商品化加工 .....	197	5.4.2 电致发光器件中材料的种类 .....	258
4.6 常用的工业荧光增白剂品种 .....	198	5.4.3 典型发光材料的合成 .....	266
4.6.1 纤维素纤维增白用品种 .....	198	5.4.4 电致发光器件展望 .....	274
4.6.2 聚酰胺纤维增白用品种 .....	200	5.5 光盘用色素 .....	275
4.6.3 聚丙烯腈纤维增白用品种 .....	200	5.5.1 光盘的类型及记录的原理 .....	275
4.6.4 聚酯纤维增白用品种 .....	202	5.5.2 可录式光盘(CD-R) .....	276
4.6.5 其他纤维增白用品种 .....	204	5.5.3 各种光盘的制作工艺比较 .....	278
4.6.6 洗涤剂使用的品种 .....	204	5.5.4 CD-R 记录介质用有机染料的 类别 .....	279
4.6.7 造纸工业使用的品种 .....	205	5.5.5 典型光盘记录用染料的合成 .....	284
4.6.8 塑料和合成纤维原液增白用品种 .....	206	5.6 太阳能存储用色素 .....	288
4.7 荧光增白剂的合成 .....	207	5.6.1 典型太阳能存储用色素 .....	289
4.7.1 碳环类荧光增白剂的合成 .....	207	5.6.2 一些太阳能存储用色素的合成 .....	290
4.7.2 三嗪基氨基二苯乙烯类荧光增白剂 的合成 .....	209	5.7 生物医学用色素 .....	293
4.7.3 二苯乙烯-三氮唑类荧光增白剂 的合成 .....	211	5.7.1 荧光探针 .....	293
4.7.4 苯并噁唑类荧光增白剂的合成 .....	213	5.7.2 DNA 测序用荧光染料 .....	302
4.7.5 呋喃、苯并呋喃和苯并咪唑类荧光			



5.7.3 光动力学治疗用色素 .....	305	6.3 除草剂 .....	357
5.8 化学发光用色素 .....	312	6.3.1 除草剂靶标 .....	357
5.8.1 化学发光的原理 .....	313	6.3.2 除草剂的分类 .....	358
5.8.2 典型化学发光材料的合成 .....	316	6.3.3 灭生性除草剂 .....	358
5.8.3 化学发光材料的应用 .....	318	6.3.4 转基因的概念 .....	360
<b>第6章 农药 .....</b>	<b>320</b>	6.3.5 选择性除草剂 .....	361
6.1 概论 .....	320	6.3.6 ALS酶抑制剂 .....	363
6.1.1 农药的重要作用 .....	320	6.4 杀菌剂 .....	378
6.1.2 农药的发展简史 .....	320	6.4.1 杀菌剂的分类 .....	379
6.1.3 国内外农药现状 .....	321	6.4.2 非内吸性杀菌剂 .....	379
6.1.4 新农药创制 .....	321	6.4.3 脂水分配系数 .....	380
6.1.5 农药的分类 .....	324	6.4.4 内吸性杀菌剂 .....	381
6.1.6 农药术语 .....	325	6.4.5 甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂 .....	385
6.2 杀虫剂 .....	325	6.4.6 植物抗病激活剂 .....	389
6.2.1 有机氯(organochlorine) .....	325	6.5 农药剂型 .....	390
6.2.2 有机磷(organophosphorus) .....	326	6.5.1 农药剂型的发展历史 .....	390
6.2.3 氨基甲酸酯(carbamate) .....	328	6.5.2 分类 .....	390
6.2.4 拟除虫菊酯(pyrethroid) .....	330	6.5.3 剂型加工的发展趋势 .....	393
6.2.5 传统杀虫剂的作用机制 .....	334	6.5.4 剂型的选择原则 .....	394
6.2.6 昆虫生长调节剂 .....	335	6.5.5 农药助剂 .....	394
6.2.7 新烟碱杀虫剂 .....	345	<b>主要参考文献 .....</b>	<b>400</b>
6.2.8 其他新作用机制杀虫剂 .....	349		

# 绪 论

以石油化工、煤化工为代表的大宗化学品的生产技术日趋成熟,生产与销售的竞争随着全球化的进展也日趋激烈,利润率不断下降,以乙烯为例,其单套装置的规模在 2004 年必须达到 60 万吨/年以上才能获得可观的经济效益。另一方面,进入 21 世纪以来,信息技术和生物技术的发展、对环境保护的要求以及人们对生活质量的追求,使得市场对有特定功能的精细化学品的需求不断增加。为适应市场需要和追求高附加值,国内外的化工公司纷纷将精细化学品作为发展重点。杜邦公司在 20 世纪 90 年代后半期,出售大陆石油公司,退出石油领域,转而集中力量发展精细化学品业务,后者的销售量已占公司总销售额的 60%。德国的巴斯夫和拜耳公司通过 10 年的重组和调整,退出大部分大宗化学品领域,转而发展高附加值的精细化学品(包括专用化学品、农用化学品、日用化学品、卫生保健用品等)。2004 年瑞士的汽巴和科莱恩公司的精细化学品销售额占总销售额的 80%~90%。与此相对应,越来越多的化学、化工专业的毕业生愿意从事精细化学产品的研发与生产。

## 1.1 精细化学品与精细化工

### 1.1.1 精细化学品和专用化学品

精细化学品(fine chemicals)指一类由大宗化学品进行深度加工而制得的具有特定功能的高附加值化工产品。欧美国家将其细分为精细化学品(fine chemicals)和专用化学品(specialty chemicals)。前者指按单一化合物生产和销售的小吨位合成化学品,强调的是其规格和纯度;后者指销售量小的功能型产品,强调的是特殊的功能和专用性,可以是单一化合物,也可以是多种化学品的复配物。精细化学品和专用化学品与国家的经济水平以及基础石油化学工业的发展密切相关。因此美国、西欧和日本是全球精细化学品与专用化学品生产和消费最发达的国家和地区,1999 年底三者的精细化学品总销售额约占全球精细化学品总销售额的 77%。

### 1.1.2 精细化工

制造精细化学品的工业部门称为精细化学工业,简称精细化工。精细化工是现代化学工业的重要组成部分,被许多国家作为化学工业发展的重点。在某种程度上,一个国家精细化工率的高低已成为衡量化学工业发展水平的标志之一。随着经济的发展和科技的进步,精细化工的发展速度已高于大宗化工产品,精细化工率也不断提高。20 世纪 80 年代发达国家精细化工率为

45%~55%，90年代达到55%~63%，2010年前将达到67%~70%。我国从1980年起开始规划与发展精细化工，经过20多年的发展，已建成了一批精细化工基地或园区，到2005年精细化工率已经达到50%，但技术水平与先进国家相比还有很大差距。

## 1.2 精细化学品分类

精细化学品按属性可划分为无机精细化学品和有机精细化学品两大类，其中有机的精细化学品其生产技术要求相对较高，制造相对困难，因而附加值也高。无机的精细化学品的种类也很多，产量大于有机的精细化学品。限于篇幅，本书的内容仅涉及有机的精细化学品。国际上通常是根据产品的用途将精细化学品分为：医药、农药、兽药、染料、颜料、涂料（油漆）、油墨、信息化学品（感光材料、磁性记录材料）、香精与香料、化学试剂、催化剂、胶黏剂、表面活性剂、食品和饲料添加剂、水处理剂、造纸化学品、汽车化学品、皮革化学品、电子化学品、各类助剂（如纺织助剂、印染助剂、塑料助剂、橡胶助剂、高分子聚合助剂、农药用助剂、油品添加剂等）等。这种分类法将精细化学品与专用化学品作为一个整体。事实上，随着科学技术和精细化工技术的发展，精细化学品的新品种不断出现，生产技术往往是多门学科的交叉组合，因此很难确定精细化学品的准确范畴。本书内容仅涉及需要多步反应制造的精细有机化学品。

## 1.3 精细化学品的生产特点

### 1.3.1 产品具有特定功能

精细化学品一般具有某种特定的物理性能、化学性能或生物活性等功能，如日用化学品可以满足人们生活的某种需要，提高人们的生活质量；电子化学品可用于信息产业，满足信息时代人们对办公、贸易等生产活动的需要。

### 1.3.2 批量小、品种多

精细化学品由于功能性强，大多具有应用范围限定的特点，所以产品的生产规模较小，产量在年产几公斤到年产几吨，且主要以间歇方式生产。即使是同一产品，它的品种、型号、剂型也五花八门，林林总总。

### 1.3.3 生产技术要求高

精细化学品的生产过程包括研究与开发(R&D)、生产(Production)、贸易(Trade)和售后服务(Service)，是一个知识和技术密集型行业。在开发阶段需要收集大量的技术情报，然后据此分析市场和客户并设计新的产品。生产过程中涉及的单元反应多，流程长，中间过程控制要求严格，行业竞争激烈。产品技术一旦开发出来，往往采取专利保护，保密性强。

### 1.3.4 产品附加值高，投资回报可观

精细化学品具有较高的经济效益，表现为投资小，附加值高。附加值是指商品从原材料经化

学加工到成品成型过程中实际增加的价值,它包括工人劳动、动力消耗、技术开发和管理等费用。精细化学品之所以具有较高的利润率,是由于它能满足客户对某一功能的需求,如药品能够治病,颜色制品能让商品外观更漂亮。由于精细化学品研究开发费用高,合成工艺精细,开发周期长,技术密集度高,也必然导致附加值高。精细化学品的附加值一般是大宗化工产品的几十倍到几十倍。

## 1.4 绿色化学的概念

进入 21 世纪,人们更加注重产品的质量和应用性能,随着全球矿产资源的日渐枯竭和生态环境的日益恶化,人们对化学工业发展的历程正在进行深刻的反思,导致绿色化学概念的产生。绿色化学是 20 世纪 90 年代出现的具有明确的社会需求和科学目标的新兴交叉学科,成为当今国际化学化工研究的前沿领域,是实现经济和社会可持续发展的新科学和新技术,已成为世界各国政府、科技界和企业界关注的热点。绿色化学研究的目标就是运用化学原理和新化工技术,以“原子经济性”为基本原则,从源头上减少或消除化学工业对环境的污染,从根本上实现化学工业的“绿色化”,走资源-环保-经济-社会协调发展的道路。

我国由于人口基数大,资源相对短缺,而生态环境又比较脆弱,加之精细化工生产过程复杂,对生态环境造成的影响较为严重。因此,发展绿色精细化工更加具有重要的战略意义,也是我国化学工业可持续发展的必然选择。

按照绿色化学的概念,生产精细化学品的工艺要实现绿色化,就必须利用全新化工技术,如新的催化技术、电化学技术、声化学技术、光化学技术、微波化学技术、膜技术、超临界流体技术等,从源头上减少或消除有害废物的产生;或者改进化学反应及相关工艺,降低或避免对环境有害的原料的使用,减少副产物的排放,最终实现零排放。传统的化学合成原子经济性差,因此造成原材料以及能源的浪费,产生的废物又对环境造成很大的污染。随着环境法规的日益严格,治理生产所排放的废物加大了化工生产的费用,同时浪费了资源。这进一步加重了能源短缺现象。因此这种恶性循环不仅不利于目前的环境治理和经济发展,而且也将遗患后代。

总之,实现精细化工的绿色化,就是要根据绿色化学的新观念、新技术和新方法,研究和开发无公害的传统化学用品的替代品,设计和合成更安全的化学品,采用环境友好的生态材料,实现人类和自然环境的和谐与协调。

# 染料

## 2.1 概 述

染料是能将纤维或其他底物染成指定颜色的有色的有机物,它们大多可溶于水,有的染料即使本身在水中的溶解度很小,但是在染色的条件下通过染色助剂的作用可获得足够的溶解性,从而使染料仍以分子状态与纤维发生物理的或化学的结合而染着在纤维上。有些染料不溶于水而溶于醇、油,可用于油蜡、塑料等物质的着色。染料主要的应用领域是各种纤维的着色,同时也被应用于塑料、橡胶、油墨、皮革、食品、造纸等工业。近年来,染料的光、电、磁特性以及生物活性逐渐为人们所认识,所以染料的应用开始向信息技术、生物技术、医疗技术等现代高技术领域中渗透,这些可用于高技术领域的染料称作功能性染料,需要说明的是功能性染料不仅仅指染料,还包括颜料以及它们的衍生物,本书第 5 章将着重介绍它们的化学合成与应用。

### 2.1.1 染料的分类及命名

#### 2.1.1.1 染料的分类

染料按它们的结构和应用有两种分类方法。前者根据染料发色体的结构进行分类,后者根据染料的应用性质、使用对象、应用方法分类。同一种结构类型的染料,在不同的染色条件下具有不同的染色性质,从而成为不同类型的染料;同一应用类型的染料,其发色体系也不尽相同。在进行与染料的学术性相关的研究与讨论中,经常采用结构分类;在与染料的生产、应用和流通相关的活动中,经常采用应用分类。

按化学结构分类:

按照染料的发色体系,染料的主要类别有:

偶氮染料 含有偶氮基( $-N=N-$ )的染料;

蒽醌染料 包括蒽醌和具有稠芳环的醌类染料;

靛族染料 含有靛蓝和硫靛结构的染料;

酞菁染料 含有酞菁母体的染料;

芳甲烷染料 根据一个碳原子上连接的芳环数的不同,可分为二芳甲烷和三芳甲烷两种类型;

硝基和亚硝基染料 含有硝基( $-NO_2$ )的染料称为硝基染料;含有亚硝基( $-NO$ )的染料称

为亚硝基染料。

此外还有其他结构类型的染料,如甲川和多甲川类染料、二苯乙烯类染料以及杂环染料等。

按应用性能分类:

用于纺织品染色的染料按应用对象可分为以下几类:

**酸性染料(acid dyes)** 一类可溶于水的阴离子染料。染料分子中含磺酸基、羧基等酸性基团,常用于蛋白质纤维分子(如蚕丝、羊毛)和尼龙(聚酰胺纤维)以及皮革的染色。染色在酸性染浴中进行,故称为酸性染料。染料分子与蛋白质纤维分子中的氨基以离子键结合。也有一些染料,其染色条件和酸性染料相似,但染色后需要经过某些金属盐的处理,在纤维上形成螯合物才能获得良好的应用性能,称为酸性媒介染料。另有一些酸性染料的分子中本身就具有螯合的金属离子,叫做酸性金属络合染料。适于在中性或弱酸性染浴中染色的酸性金属络合染料往往称为中性染料,它们也可用于维纶(聚乙烯醇缩甲醛纤维)的染色。

**活性染料(reactive dyes)** 我国台湾地区称之为反应性染料,在这类染料分子中含有反应性基团,染色时能够与纤维分子中的羟基、氨基发生化学反应,生成染料-纤维共价键,主要用于纤维素纤维的染色和印花,也用于羊毛和锦纶纤维的染色。

**分散染料(disperse dyes)** 这类染料分子中不含水溶性基团,染色时染料以分散体形式对纤维进行染色,故称为分散染料,主要用于合成纤维(如涤纶、锦纶、醋酸纤维等)的染色。虽然在表现上它们不溶于水,但是在染色的条件下,借助于分散剂它们在水中可具有满足染色需要的溶解度。

**还原染料(vat dyes)** 这类染料本身不溶于水,染色时,需要在含有还原剂的碱性溶液中将它们还原成可溶性的隐色体钠盐,后者对纤维有直接性可上染到纤维上,然后再经氧化剂氧化或空气氧化在纤维上重新成为不溶性染料,主要用于纤维素纤维的染色、印花,少量用于丝、毛的染色,各项应用牢度十分优越。

**阳离子染料(cationic dyes)** 一类可溶于水且染料母体呈阳离子状态的染料,称阳离子染料,主要用于腈纶(聚丙烯腈纤维)的染色。早期的此类染料分子中,具有碱性基团,常以盐形式存在,可溶于水,能与蚕丝等蛋白质纤维分子以离子键形式相结合,故又称为碱性染料或盐基染料。

**直接染料(direct dyes)** 一类可溶于水的阴离子染料。染料分子呈线形且含有多个磺酸基团,主要用于纤维素纤维的染色,也可用于蚕丝、纸张、皮革的染色。染料分子与纤维素分子之间主要依靠范德华力与氢键相结合。

**冰染染料(azoic dyes)** 在染色过程中,由重氮组分(色基)和偶合组分(色酚)直接在纤维上反应,生成不溶性的偶氮染料,由于色基的重氮化一般在冰水中(0~5℃)进行,所以这类染料称为冰染染料,主要用于纤维素纤维的染色和印花。

**硫化染料(sulphur dyes)** 这类染料和还原染料一样,也是本身不溶于水的染料。染色时,它们在硫化碱溶液中被还原为可溶状态,上染到纤维上后,再经过氧化便又成不溶状态固着在纤维上,主要用于纤维素纤维的染色。

**缩聚染料(polycondensation dyes)** 这是20世纪80年代发展起来的一类染料,可溶于水。它们在纤维上能脱去水溶性基团而发生分子间的缩聚反应,成为相对分子质量较大的不溶性染料而固着在纤维上,主要用于纤维素纤维的染色和印花,也可用于维纶的染色。

用于非纺织品染色的有：

**溶剂染料(solvent dyes)** 溶剂染料在化学上不是一个独立的类别,它是从分散染料、还原染料、金属络合染料中优选出来的品种,主要用于合成纤维的原液着色(又称原浆着色)。合成纤维的原液是一种树脂,具有很高的熔融温度(一般高于 200℃,有的甚至接近 300℃),要在这么高的温度对其着色,就要求着色剂具有很高的耐热稳定性。溶剂染料在有机溶剂中的溶解度不一定很大,但是在着色温度时必须能溶解于合成纤维的原液。

**食品染料(edible food dyes)** 专门用于食品、药品及化妆品着色的一类染料,又称食用色素,合成的食用染料以芳香族化合物为原料经化学合成而制得。食用染料因要进入人体,因此首先要求对生物体是无毒或毒性极微,在食品进入生物体内的生理化学过程中,也不能生成任何毒性产物;其次要求这类染料可溶于水、乙醇、食用油类或其他食用介质中,并且不与食品中的碱类、酸类、香料或防腐剂反应,不生长细菌,对光和热稳定。食品染料中砷、铅等重金属离子的含量需严格控制,销售前应有卫生部门的合格鉴定书。

**有机颜料(organic pigments)** 有机颜料与染料的化学结构极为相似,甚至有的有机化合物既可以作为染料使用又可以作为有机颜料使用。有机颜料的传统用途是对非纺织品(如油墨、油漆、涂料、塑料、橡胶等)进行着色。这是因为有机颜料对着色对象无亲和力,主要靠成膜物质与着色对象物理地结合在一起。有机颜料在使用过程中,由于不溶于使用介质,始终以原来的晶体状态存在,因此它自身的颜色就代表了它在底物中的颜色。

### 2.1.1.2 染料的命名

染料通常是分子结构较复杂的有机芳香族化合物,若按有机化合物的系统命名法来命名则较复杂,而且商品染料中还会含有异构体以及其他添加物,同时,系统命名不能反映出染料的颜色和应用性能,因此必须给予专用的名称。在生产和流通中一般采用的命名方法是将染料名称分为三部分,第一部分为冠称,表示染料的应用类别;第二部分是色称,表示染料的颜色;第三部分是尾称,以英文字母或数字符号表示染料的颜色、形态及特殊性能和用途。

冠称是根据染料的应用对象、染色方法以及性能来确定的,我国的冠称有:直接、直接耐晒、直接铜盐、直接重氮、酸性、弱酸性、酸性络合、酸性媒介、中性、阳离子、活性、毛用活性、还原、可溶性还原、分散、硫化、可溶性硫化、色基、色酚、色盐、快色素、氧化、缩聚、混纺等。

色称表示染料的基本颜色。我国采用的色泽名称有:嫩黄、黄、金黄、深黄、橙、大红、红、桃红、玫红、品红、红紫、枣红、紫、翠蓝、湖蓝、艳蓝、深蓝、绿、艳绿、深绿、黄棕、红棕、棕、深棕、橄榄绿、草绿、灰、黑等。由于习惯,有时还以天然物的颜色来形容染料的颜色,如“天蓝”、“果绿”、“玫瑰红”等。

尾称表示染料的颜色、牢度等应用性能的差异。常用的尾称意义如下:

表示色光和色的品质常用下列三个字母来表示:B(blue)——带蓝光或青光;G(德语中 grün 为绿色, gelb 为黄色)——带黄光或绿光;R(red)——带红光。另外用下列三个符号表示颜色的品质;F(fine)表示色光纯;D(dark)表示深色或色光稍暗;T(talish)表示深。

表示性质和用途采用下列符号来表示:C(chlorine, cotton)——耐氯,棉用;I(indanthren)——相当于士林还原染料坚牢度;K(德语 kalt)——冷染(国产活性染料中 K 代表热染型);L(light)——耐晒牢度或匀染性好(leveling);M(mixture)——混合物(国产染料 M 表示含

双活性基);N(new, normal)——新型或标准;P(printing)——适用于印花;X(extra)——高浓度(国产染料中X代表冷染型)。有时可用数字与字母组合来表明色光的强弱或性能差异的程度,如2B,3B,其中2B较B色光稍蓝,3B较2B更稍蓝。同样,2L比L有更高的耐晒性能。需要指出的是,各国或各企业间由于标准不同,故各厂商之间所用的符号不具有可比性。

表明染料形态、强度(力份),有些国家还用一些符号表示染料形态,而我国一般较少采用,例如,Pd(powder)——粉状;Gr(grains)——粒状;Liq(Liquid)——液状;Pst(paste)——浆状;S. f. (supra fine)——超细粉。染料强度(力份)是按一定浓度的染料作标准,以某一标准为100%。若染料的强度比标准染料高一倍,则其强度为200%,依次类推,所以染料的强度通常是一个相对数字。

目前我国企业对染料的命名比较混乱,许多词尾符号不具有统一的意义,有的企业直接借用国外厂商的商品牌号,有的则自成体系。各企业对同样化学结构染料的命名随意性很大,进行商业活动时必须注明所产染料的染料索引号,否则不能满足国内商业流通的需要。

### 2.1.2 染料的商品化加工

经化学合成直接得到的未经处理的固体染料(滤饼)称为原染料,它必须经过拼混(与其他批次的滤饼)、粉碎,并加以一定数量的填充剂和助剂达到某项标准后才具有商品属性。这个拼混、粉碎、加填充剂的过程称为染料的商品化。染料的商品化加工对保证染料成品的质量和应用性能至关重要。染料的商品形式可以是粉状、浆状、液状和粒状。将染料做成液状(或浆状)具有应用方便、节约能量、改善劳动强度的特点,但同时具有增加运输量、不易长期储存等缺点。粉状和粒状的染料则正好与之相反。为了获得某些效果,在染料商品加工过程中往往添加各种助剂,这些助剂在染料应用时可以增加染料在水中的溶解度,促进染料在纤维中的渗透和固色,使染色或印花过程顺利进行。对非水溶性染料,如分散染料、还原染料要求它们在染浴中能迅速分散成为均匀稳定的胶体。因此,在它们的商品化加工过程中必须加入扩散剂、分散剂等助剂与之一起研磨,帮助它们达到所要求的细度。直接染料的相对分子质量较大,虽然分子中含有多个磺酸基团,但由于分子的团聚作用以致此类染料的溶解性能较差,因此在它们的商品化加工过程中需要加入纯碱或是尿素、磷酸氢二钠等提高其溶解性。国外在染料商品化的过程中添加的助剂种类很多,而国内在这方面的研究则相对较落后,企业一般较重视染料的合成,而对染料的物理加工则重视不够。

### 2.1.3 染色牢度

经过染色、印花的纺织品,在使用过程中要耐受日晒、水洗等因素,还要耐受后整理加工的条件。在使用过程中或后整理加工过程中,织物上的染料保持其原来色泽的性能统称为染色牢度。染料耐受的因素不同,就会有各种相应的牢度,例如,日晒、皂洗、气候、氯漂、摩擦、汗渍、熨烫等牢度,还有一些特殊的牢度,例如,酸性染料在毛织物上的耐缩绒牢度和分散染料的耐升华牢度等。织物的用途不同或加工过程不同,它们的牢度要求也不一样。为了对产品进行质量检验,参照国际纺织品的测试标准,我国制定了一套染色牢度的测试方法。

日晒牢度分8级。1级为最低,8级为最高。每级有一个用规定的染料染成一定浓度的蓝色羊毛织物作为标样。测定试样的日晒牢度时,将试样和八块蓝色标样在同一条件下进行曝晒,视



其褪色情况与哪一个标样相当来评判其日晒牢度。蓝色标样系将羊毛织物用表 2-1 所列染料按规定浓度染色制成。

表 2-1 蓝色标样所用染料及其结构类别

级别	染料名称	结构类别
1	C. I. 酸性蓝 104	三芳甲烷类
2	C. I. 酸性蓝 109	三芳甲烷类
3	C. I. 酸性蓝 83	三芳甲烷类
4	C. I. 酸性蓝 121	吡嗪类
5	C. I. 酸性蓝 47	蒽醌类
6	C. I. 酸性蓝 23	蒽醌类
7	C. I. 还原蓝 5(暂溶性)	靛类
8	C. I. 还原蓝 8(暂溶性)	靛类

皂洗牢度分 5 级。5 级为最高,5 级意味着在规定条件下皂洗后织物的色泽看不出有什么变化;1 级为最低,皂洗后织物的褪色非常严重。测定试样皂洗牢度时,将试样按规定条件进行皂洗(根据品种的不同,皂洗温度一般分为 40℃、60℃、95℃三种),淋洗、晾干后,与衡量褪色程度的灰色标准样卡(褪色样卡)比较来评判。测试时,还可以将试样和一块白布叠合在一起经过皂洗,根据白布沾色的程度与衡量沾色的灰色标样比较,评判沾色牢度级别。5 级表示白布不沾色,1 级沾色最严重。其他的染色牢度一般也分为 5 级。

评定染料的染色牢度应将染料在织物上染成规定的色泽浓度才能进行比较。这是因为色泽浓度不同,测得的牢度是不一样的。例如,浓色试样的日晒牢度比淡色的高,摩擦牢度的情况与此相反。所以,为了准确地予以比较,应将试样染成一定的浓度。有一个规定的标准浓度,这个浓度写作“1/1”染色浓度。一般染料染色样卡中所载的染色牢度都注有“1/1”、“1/3”等染色浓度。“1/3”的浓度为“1/1”标准浓度的 1/3。

#### 2.1.4 《染料索引》简介

《染料索引》(Colour Index)是一部国际性的染料(颜料)品种汇编工具书。它将世界上各主要染料企业的商品,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,列出它们的结构式,有的还给出它们合成方法的参考文献,并附有同类商品名称对照表。目前我国广泛使用的是 1971 年出版的第三版及 1975 年出版的增订本(1999 年以后出版光盘检索版)。第三版染料索引共分五卷,增订本两卷,共收集染料品种近 8000 个,对每一个染料详细地列出了它的应用分类、色调、应用性能、各项牢度等级、在纺织品及其他方面的用途、化学结构式、制备途径、发明者、有关资料来源以及不同商品名称等,以下就其编排加以介绍。

第一、二、三卷,按染料应用分类分成 20 大类(如酸性、冰染染料的重氮与偶合组分、碱性染料(阳离子染料)、直接染料、分散染料、荧光增白剂、食品染料、媒染染料、颜料、活性染料、溶剂染料、硫化染料和还原染料等),并在各类染料中将颜色划分为 10 类(黄、橙、红、紫、蓝、绿、棕、灰、黑、白),然后再在同一颜色下,对不同染料品种编排序号,称为“染料索引应用类属名称编号”。例如,卡普隆桃红 BS(C. I. Acid Red 138)、分散藏青 H-2GL(C. I. Disperse Blue 79)、还原蓝