

染料化学

程泳 王建晨

下册

天津纺织工学院纺化系

目 录

第一章	绪 论	1 - 1
第一节	染料的概念	1 - 1
第二节	染料的分类	1 - 1
第三节	染料的命名	1 - 3
第四节	染色牢度	1 - 4
第五节	染料的商品化	1 - 5
第六节	染料工业的发展	1 - 6
第二章	染料的颜色和结构	2 - 1
第一节	Witt 发色理论	2 - 1
第二节	分子轨道理论简介	2 - 1
第三节	染料颜色的深浅及吸收定律	2 - 4
第四节	染料颜色的浓淡及选律	2 - 6
第五节	染料颜色的亮暗及法兰克——康登原理	2 - 10
第六节	染料的颜色和结构的关系	2 - 12
第七节	外界因素对吸收光谱的影响	2 - 17
第三章	染料中间体的合成	3 - 1
第一节	磺化	3 - 1
第二节	硝化	3 - 3
第三节	卤化	3 - 5
第四节	氨基化	3 - 6
第五节	烃胺基化和 N-酰化	3 - 8
第六节	羟基化和烷氧基化	3 - 11
第七节	成环缩合反应	3 - 14
第四章	偶氮染料的合成和性质	4 - 1
第一节	重氮化反应	4 - 1
第二节	偶合反应	4 - 6
第三节	合成偶氮染料的其它方法	4 - 11
第四节	偶氮染料的结构和性质	4 - 12
第五章	分散染料	5 - 1
第一节	偶氮分散染料	5 - 1
第二节	蒽醌分散染料	5 - 12
第三节	其它类型分散染料	5 - 18
第四节	分散染料的商品加工	5 - 20

第五节	分散染料的发展	5-21
第六章	酸性染料、酸性媒染染料 和酸性含金属染料	6-1
第一节	酸性染料	6-1
第二节	酸性媒染染料	6-9
第三节	酸性含金属染料	6-12
第七章	直接染料	7-1
第一节	偶氮类直接染料	7-1
第二节	酞菁类直接染料	7-7
第三节	噻嗪类直接染料	7-7
第四节	直接染料的性质	7-8
第五节	直接染料的发展	7-10
第八章	不溶性偶氮染料	8-1
第一节	色酚的结构和性质	8-1
第二节	色基和色盐	8-7
第三节	印花用不溶性偶氮染料	8-9
第四节	不溶性偶氮染料的发展	8-16
第九章	还原染料	9-1
第一节	引言	9-1
第二节	靛类还原染料	9-1
第三节	稠环酮类还原染料	9-9
第四节	可溶性还原染料	9-22
第五节	还原染料的性质	9-24
第十章	硫化染料和缩聚染料	10-1
第一节	硫化染料	10-1
第二节	硫化还原染料	10-4
第三节	缩聚染料	10-5
第十一章	活性染料	11-1
第一节	引言	11-1
第二节	活性染料分类及反应机理	11-2
第三节	活性染料的母体结构 及染料合成	11-5
第四节	活性染料的性质	11-15
第五节	其它纤维用活性染料	11-29
第十二章	阳离子染料	12-1
第一节	引言	12-1
第二节	阳离子染料的化学分类	12-3
第三节	阳离子染料的性质	12-15

第四节	阳离子染料的最近发展	12 - 20
第十三章	有机颜料	13 - 1
第一节	偶氮类颜料	13 - 1
第二节	酞菁类颜料	13 - 4
第三节	蒽醌和蒽系颜料	13 - 5
第四节	吡啶衍生物	13 - 6
第五节	喹吖啶酮类颜料	13 - 7
第六节	吡嗪衍生物	13 - 8
第七节	有机荧光颜料	13 - 9
第十四章	荧光增白剂	14 - 1
第一节	具有芪(二苯乙烯)结构的增白剂	14 - 2
第二节	香豆素衍生物	14 - 5
第三节	次亚乙烯基杂环化合物	14 - 7
第四节	1,3 - 二苯吡啶衍生物	14 - 8
第五节	其它结构的荧光增白剂	14 - 9

第十章 硫化染料和缩聚染料

第一节 硫化染料

硫化染料是有机化合物（主要是芳香族化合物）与硫或与多硫化钠反应的产物。这类染料不溶于水，而染料的隐色体溶于水，并对纤维素纤维具有亲和力，上染后，再经氧化，又恢复成不溶性的染料而固着在织物上。

硫化染料的应用已有一百多年的历史。1873年有人用木屑、兽血等有机物与硫或多硫化钠烘焙制成黄棕色硫化染料，这就是硫化染料的开始。1899年合成了性能优良的黑色硫化染料（C、I. 硫化黑1）。不久又从苯胺类合成出各种蓝色硫化染料。从此硫化染料的生产得以迅速发展。

我国的染料工业是从制造硫化黑开始的。现在硫化染料除满足国内需要外，还有部分出口。

硫化染料合成简便，成本低廉，染纤维素织物耐光、耐洗坚牢度良好，所以用量大。其中有些品种可染维纶。但这类染料颜色大多不鲜艳；耐氯牢度很差；色谱中红色品种很少，且为暗红色。

硫化染料生产方法有两种：A，有机物与硫黄或多硫化钠混合烘焙；B，有机物与多硫化钠的溶液（一般为水溶液，有的用乙醇溶液）加压，加热下回流反应。硫化完成后，加氢氧化钠溶液以溶解剩余的硫磺。再通过空气氧化就生成硫化染料。硫化染料的色光及性质与反应物用量的比例以及温度和作用时间有关。

有些硫化染料是用碱性还原剂将硫化染料还原成隐色体的浆状或粉状染料产品。染色时，只需在染浴中加少量硫化钠即可使用。

可溶性硫化染料是用亚硫酸氢钠或亚硫酸钠与硫化染料作用使染料分子上有硫代硫酸基的产品（产品为钠盐）。可溶性硫化染料虽溶于水，但对纤维素缺乏直接性，使用时，在染浴中加硫化钠使染料转变成隐色体方能上染纤维素，经空气氧化后，在纤维上同样生成不溶性硫化染料。

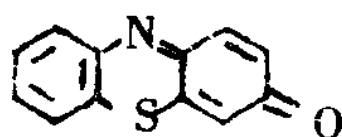
一、硫化染料的一般结构和性质

硫化染料制造工艺虽较简单，但硫化反应却比较复杂，生成的染料均为性质相近的多种混合物，而且不能制成化学纯的产品。虽经人们长期研究，但至今还不能确定染料的结构。不过，根据研究和分析已明确硫化染料中的硫原子以含硫杂环和含硫链两种形式存在。

形成杂环随所用中间体不同而异。分别生成噻唑、吩噻嗪酮和噻蒽结构



噻唑



吩噻嗪酮

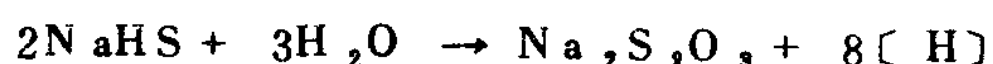
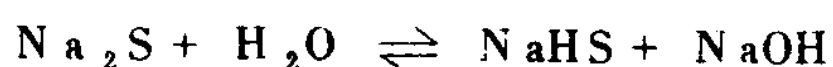


硫化染料的颜色取决于分子中的杂环结构。如黄、橙和棕色染料分子中具有噻唑结构；而蓝、绿和黑色染料则具有吩噻嗪酮或噻蒽结构。

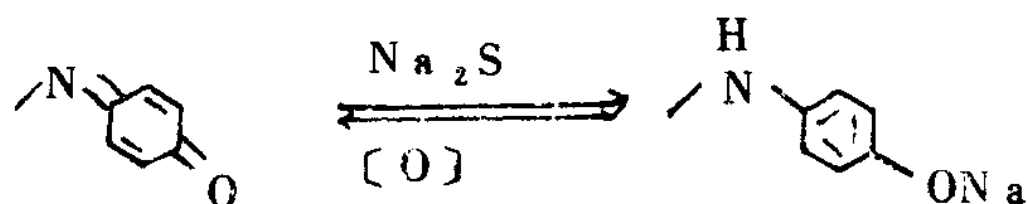
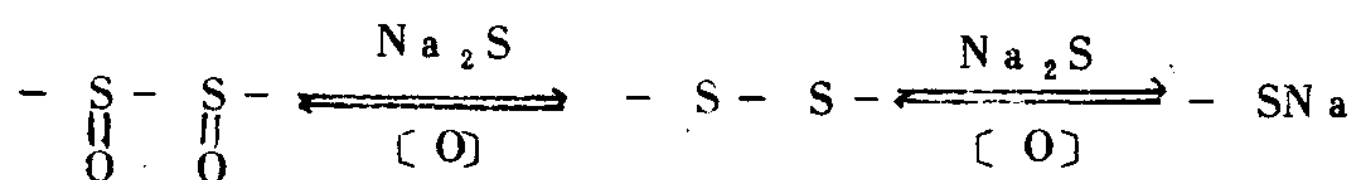
链状结构的硫主要有硫链、亚砷基、二硫链和二亚砷基。此外，还有结合得不牢固的硫。链状结构的硫将杂环连接而成较大分子，而且染色时的还原氧化反应，主要也是依靠硫链的变化。

硫化染料不溶于水、稀酸。遇酸性还原剂放出硫化氢。遇氯或硝酸等氧化剂会分解生成二氧化硫、硫酸。硫化染料贮存稳定性差，贮存时间长，有效成份损失多。

硫化染料在碱性介质中还原生成溶于水的隐色体。这类染料较还原染料容易还原，只须用硫化钠为还原剂。硫化钠水溶液具有碱性和还原性双重作用。



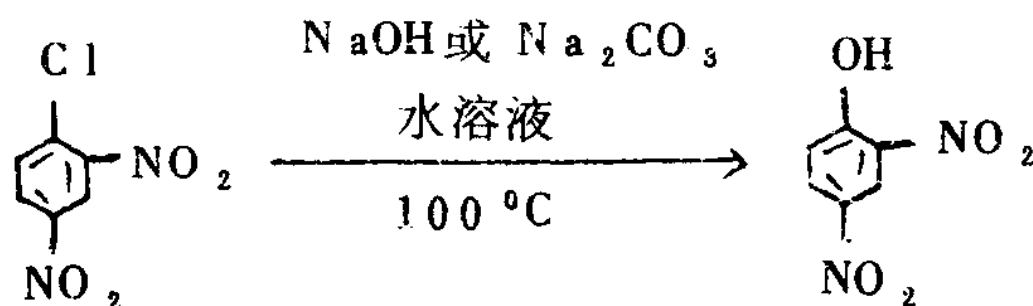
在硫化钠水溶液中，染料分子中的二硫键、二亚砷基和醌型结构被还原，染料成隐色体溶于水



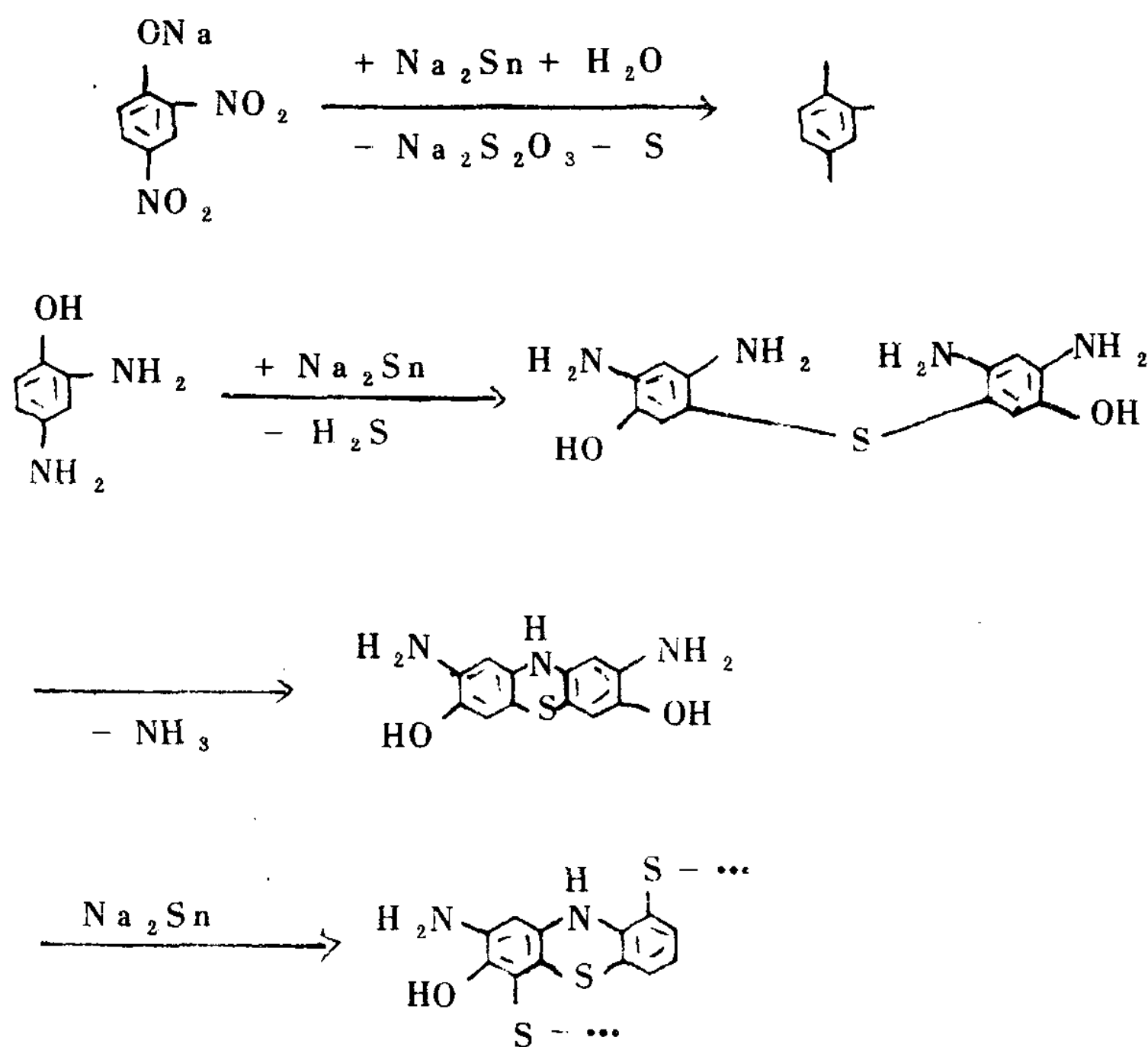
隐色体对纤维素有亲和力而上染纤维素纤维，上染后，加适当氧化剂，氧化转变成不溶性染料而固着在纤维上。

二、个别染料

硫化黑 BN(C. 1. 硫化黑 1) 为硫化染料中产量最大的品种。工业生产上是用 2, 4 - 二硝基氯苯为原料，使其在氢氧化钠或碳酸钠溶液中水解，生成 2, 4 - 二硝基苯酚



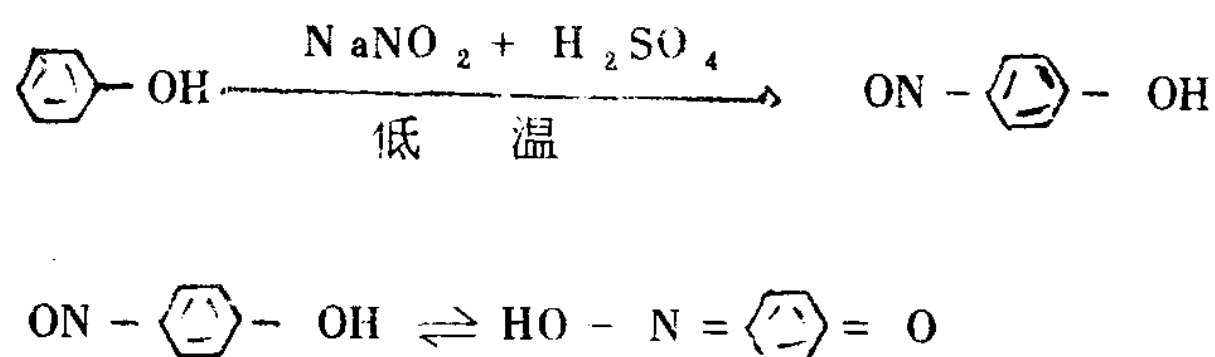
再加入多硫化钠 (Na_2S_n 中 n 为 4) 水溶液，煮沸数十小时。这一步操作包括还原、硫化和缩合反应。可用下列反应式表示

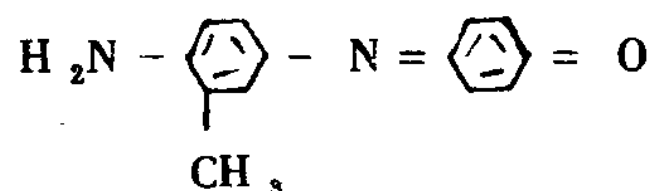
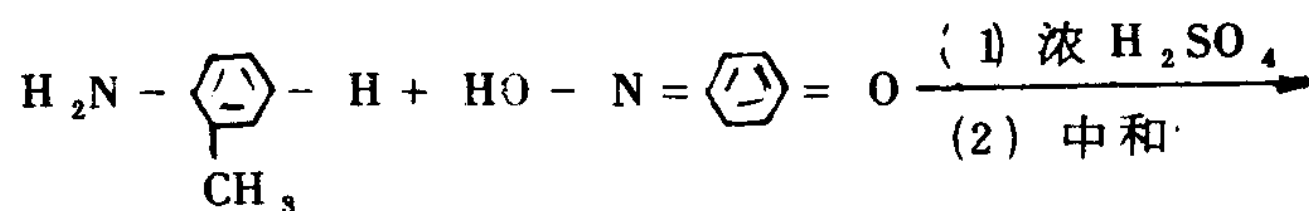


硫化完毕后，再通入空气使隐色体充分氧化从而得到染料。由此可见硫化黑 BN 分子中含有吩噻嗪酮结构。

硫化黑 BN 耐晒、耐湿处理牢度良好，但耐氯牢度差，特别是用这一染料所染棉织物长期贮存，布匹被脆化——贮存脆损。这是因为染料分子中不稳定的硫键析出的硫氧化生成硫酸而使纤维素分解。为防止贮存脆损常在染色后，浸轧弱碱（如小苏打或尿素），有一定防脆效果。为更好的解决这一问题，我国已试制成功防脆硫硫化黑，它的防脆效果好。

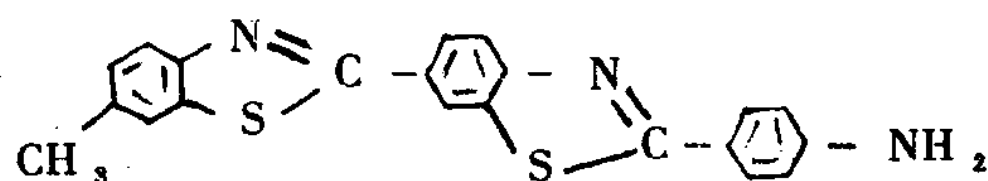
硫化蓝 BN (C. 1. 硫化蓝 7) 如前所述，蓝色硫化染料是用不同的蓝苯胺与多硫化钠作用而成，蓝苯胺均为不稳定的蓝色化合物，必须随做随用。硫化蓝 BN 所用蓝苯胺为对亚硝基苯酚与甲苯胺的缩合产物





将蓝苯胺糊状体加到多硫化钠 (Na_2S_n 中 $n \approx 4$) 溶液中, 加热数十小时, 通空气氧化即成。显然用蓝苯胺合成的蓝色硫化染料分子中具有吩噻嗪酮结构。

黄色、橙色和棕色硫化染料, 这类染料大多用甲苯胺衍生物与硫黄烘焙, 再经氢氧化钠或硫化钠溶液溶解掉剩余的硫而成。根据对甲苯胺与硫黄烘焙, 生成樱草黄色基这一事实, 可以联想到用甲苯胺衍生物与硫黄反应, 同样会生成

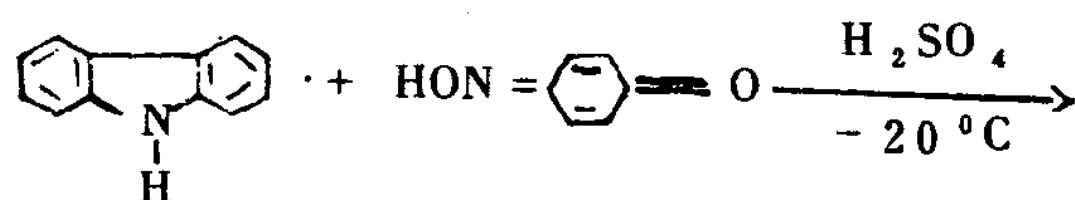


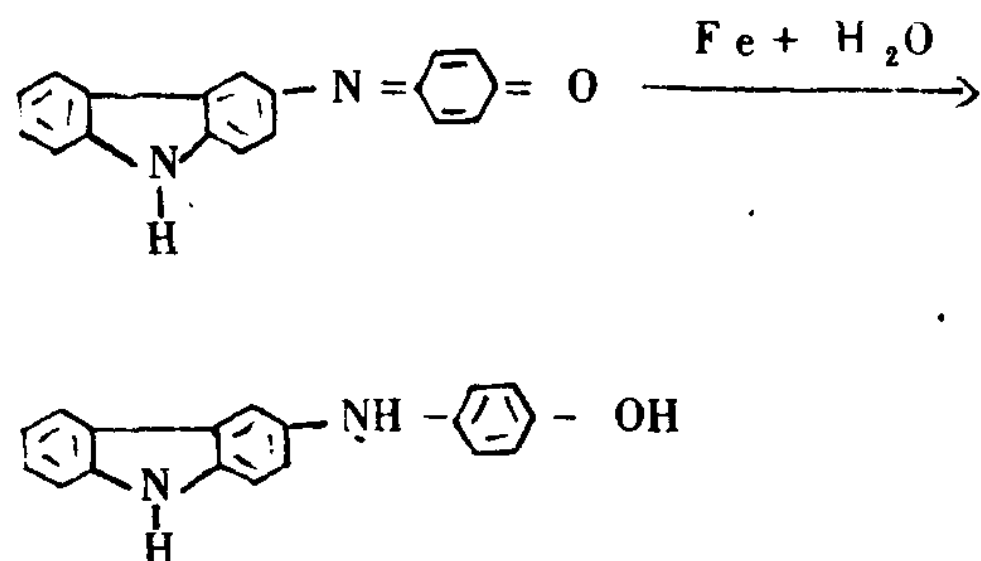
噻唑结构。用同一甲苯胺衍生物与硫黄反应, 由于所用原料比例不同, 烘焙温度和硫化作用时间长短不同可生成色光不同的硫化染料。如硫化黄棕 5G (C、I、硫化棕 10) 和硫化黄棕 6G (C、I、硫化橙 1) 所用原料都是 2, 4-二氨基苯胺, 不同的是 2, 4-二氨基苯胺与硫黄用量比例以及烘焙温度不一样。

第二节 硫化还原染料

硫化还原染料是较高级的硫化染料。这类染料的还原性介于还原染料和硫化染料之间。它们难溶于硫化钠溶液。需用保险粉的碱性溶液方能还原成隐色体而溶解 (其中部分保险粉可用硫化钠代替)。硫化还原染料分子结构与普通硫化染料相似, 但所含硫链较稳定, 因而各项坚牢度, 尤其是耐氯牢度较硫化染料为佳。

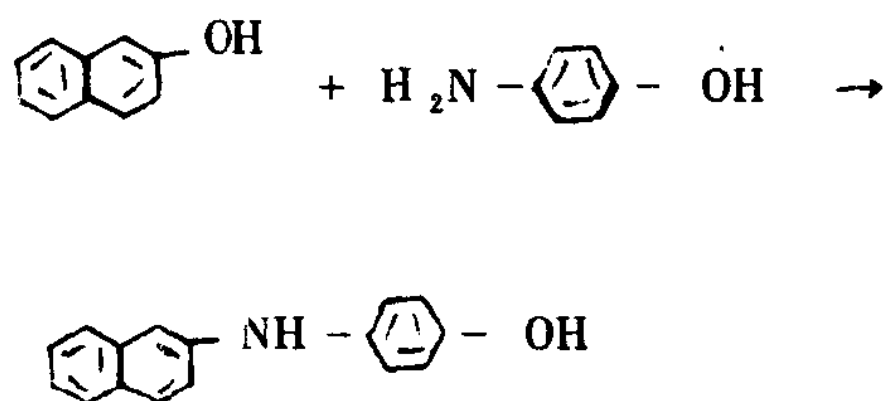
硫化还原蓝 RNX (C、I、还原蓝 43) 是将吡唑与对亚硝基苯酚在无水硫酸中于很低的温度下缩合, 再将生成的蓝苯胺用铁还原





还原的蓝苯胺与多硫化钠 (Na_2S_n 中 n 约为 6) 在丁醇中回流加热, 经氧化生成染料。

硫化还原黑 CLG 将 β -萘酚与对氨基苯酚在无氧、无水条件下加热缩合成 N-对羟苯基- β -萘胺



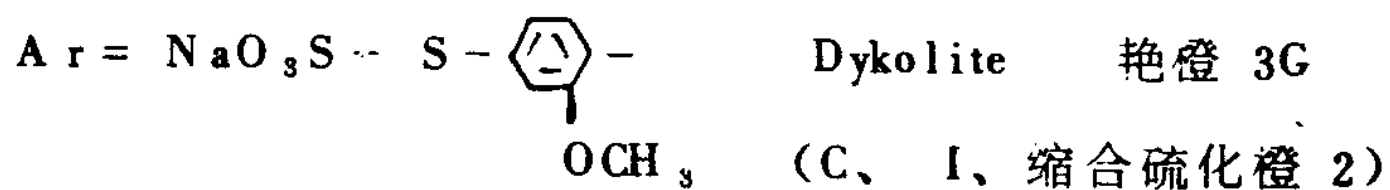
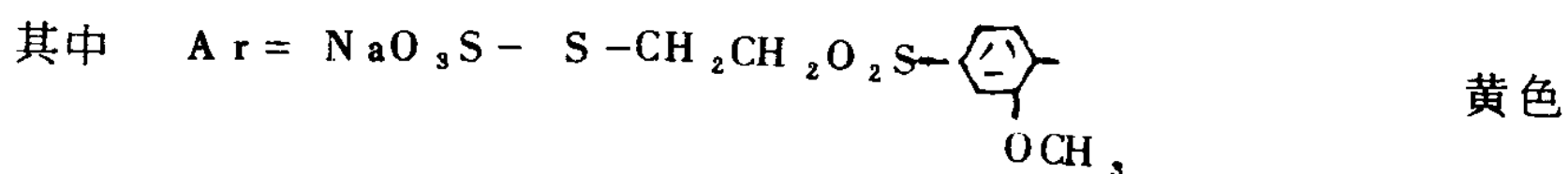
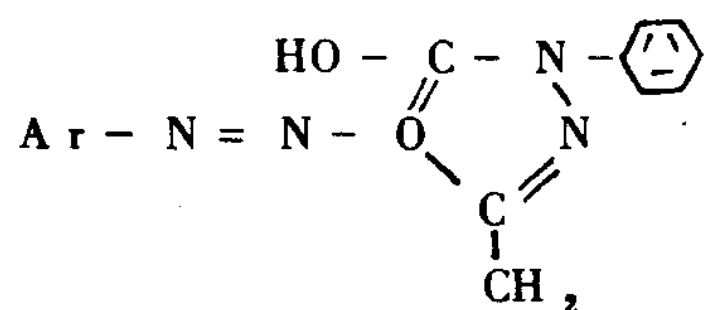
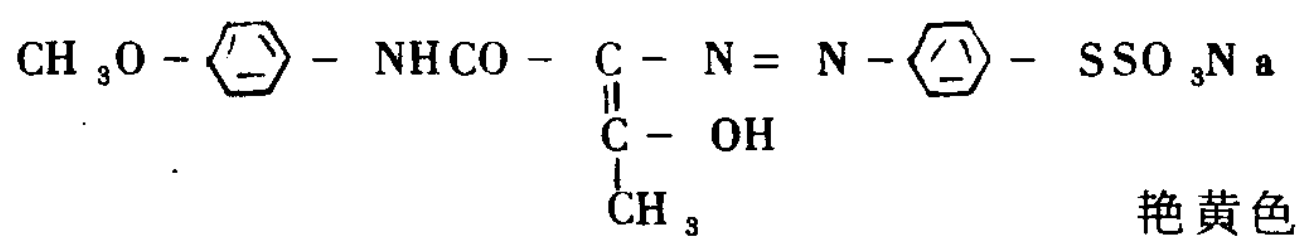
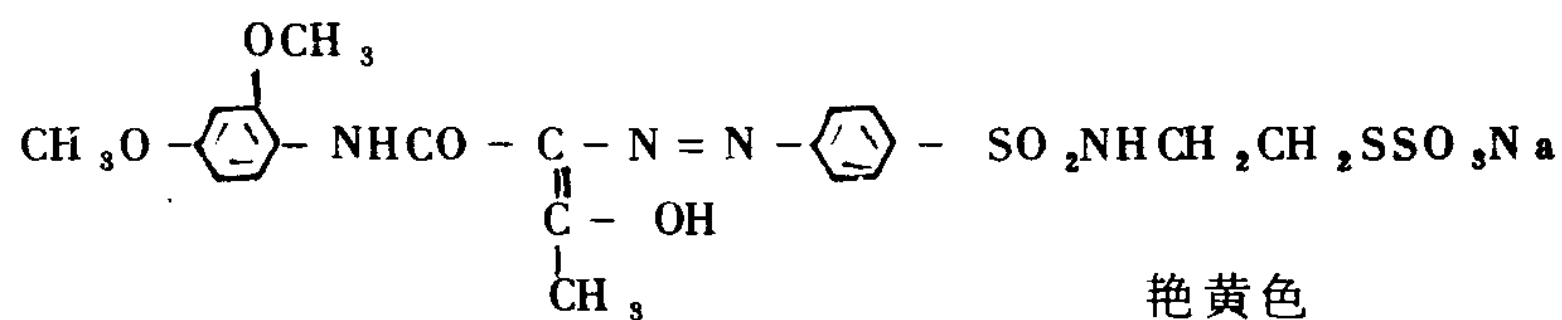
将产物与多硫化钠 (Na_2S_n 中 n 约为 6) 在丁醇中加热回流, 硫化完成后, 再经氧化而成。这一染料对纤维素无脆损作用, 坚牢度较硫化黑 BN 高, 耐氯牢度好。

第三节 缩聚染料

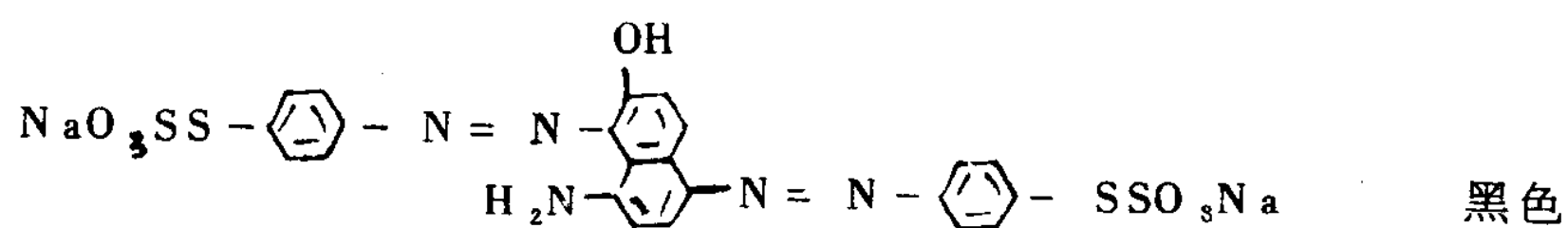
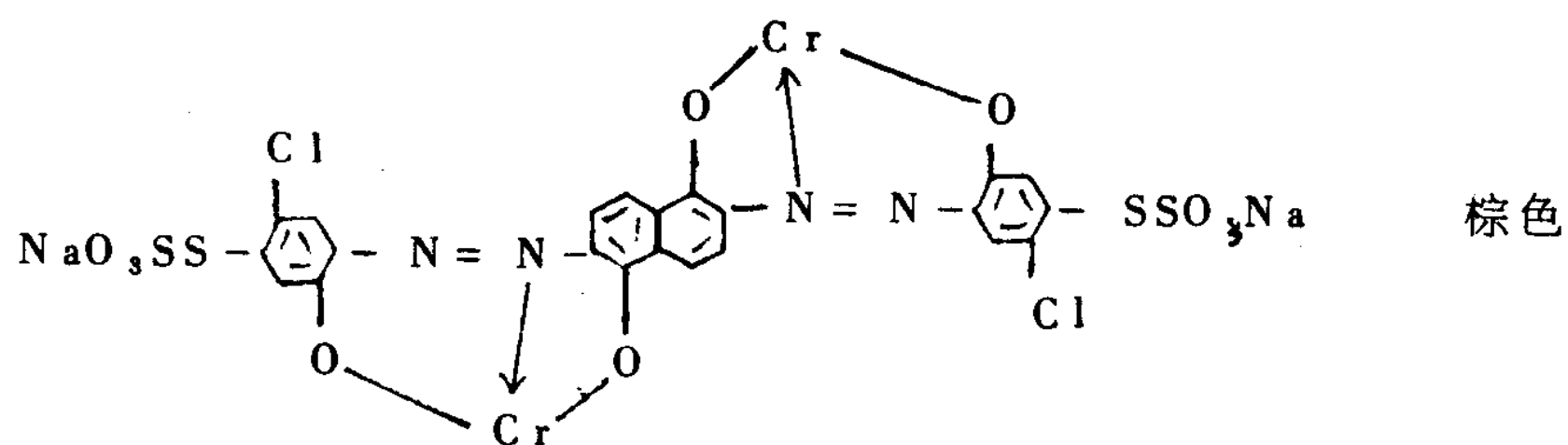
缩聚染料是六十年代问世的一类染料。《染料索引》中称这类染料为缩合硫化染料。这类染料分子上有硫代硫酸基 (商品为钠盐)。硫代硫酸基不仅赋予染料水溶性, 而且染色后与硫化钠、多硫化钠或硫脲作用, 两个染料分子缩合成一个具有二硫链的较大分子而失去水溶性。因此染料湿处理牢度良好。这类染料颜色鲜艳, 成本低廉可用于纤维素纤维、维纶的染色和印花, 也可用于羊毛, 个别品种可上染涤纶。

缩聚染料国外有两种牌号商品: 一是西德的 Inthion(FH), 这类染料硫代硫酸基连在脂肪族烃基上; 染料在织物上缩合而成的二硫化物不会被硫化钠分解而溶解。另一种商品是美国的 Dykolite(SDC), 硫代硫酸基连在芳环上, 所生成的二硫化物可被硫化钠分解而溶解。

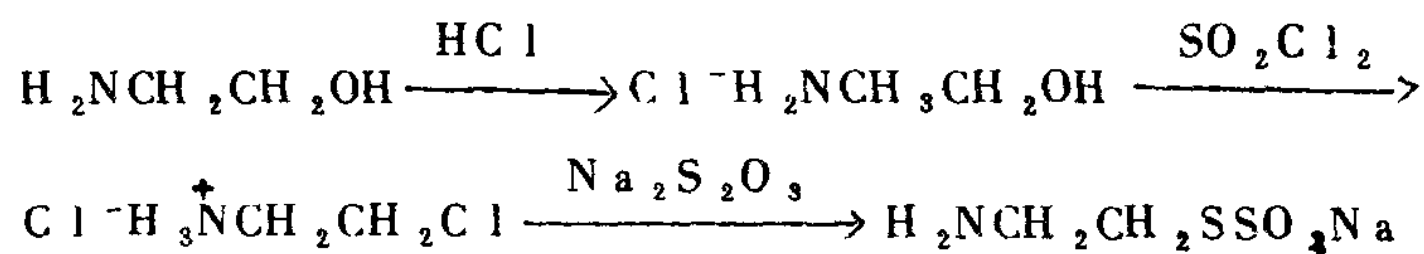
缩聚染料按化学分类大多属偶氮染料。其中黄色和橙色染料所用偶联剂为乙酰乙酰苯胺或吡唑啉酮衍生物, 如



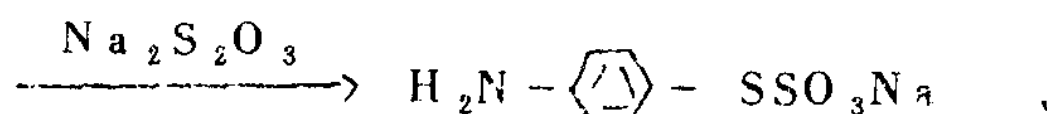
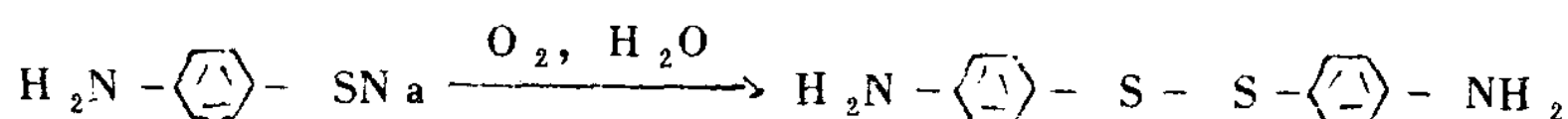
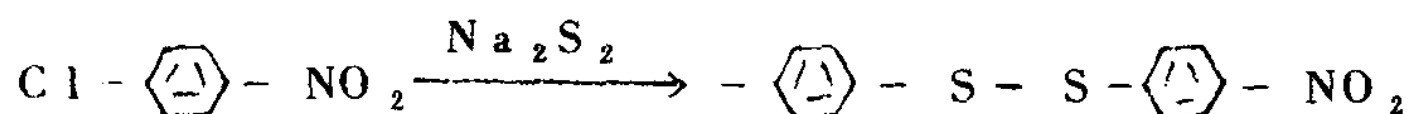
棕色和黑色缩聚染料几乎都是双偶氮染料或偶氮型含金属染料，如



硫代硫酸基引入烷烃的反应如下

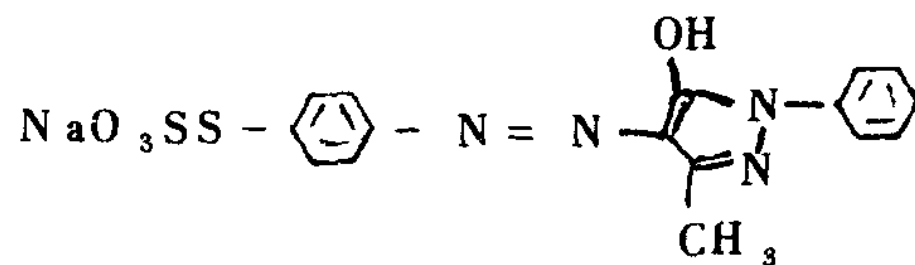


引入芳环的反应如下



习 题 与 思 考 题

1. 叙述硫化染料的合成及性质。
2. 叙述硫化染料的大致色谱和牢度，为什么主要用于染浓色？
3. 硫化染料中有哪几种基本结构，染料上的取代基对颜色和性能有什么影响？
4. 还原染料、硫化染料和硫化还原染料有什么区别。（比较它们的色谱、还原试剂、隐色体结构特征，牢度及存在问题）？
5. 叙述缩聚染料的结构特征、性质及染料和纤维的结合方式，进而讨论该类染料的几项主要染色牢度如何？
6. 以苯为原料合成缩聚黄 3R：



第十一章 活性染料

第一节 引言

合成染料已有一百多年的历史，在已知的成千上万的染料品种中，有的染料颜色非常鲜艳，但不耐光；有的染料耐光耐洗牢度很高，但摩擦牢度不好；有的染料，虽然染色非常简便，但染料的湿牢度很低。这些染料对于各种纤维的应用，各有其一定的限制，在坚牢度方面也各有其优缺点。

1956年，英国卜内门公司（I. C. I. 公司）生产了一种新型染料——活性染料。这种染料染棉时和纤维成化学结合，因此又称为反应性染料。它具有特殊的耐水洗坚牢度，并适用于多种不同纤维。活性染料的发现，给染料发展史揭开了新的一页，并在不断地迅速发展。目前国内外活性染料的产量和用量很大，从事于研究开发活性染料的人员很多；有关活性染料的报导、专利，在所有染料中占很大的比例。它揭示了染料发展的新方向。

活性染料色泽鲜艳，匀染性能好，湿牢度高，色谱齐全，染色工艺简单，成本低。广泛地用于棉、粘胶、丝绸、羊毛等纤维及其混纺织物的染色和印花。

这类染料和纤维的结合方式可有以下几种：

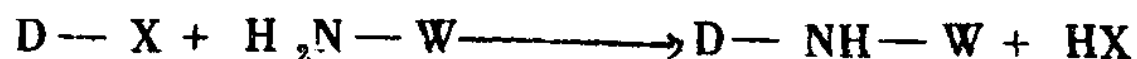
- 1、染料和纤维素纤维作用，生成醚键或酯键。



式中，D—代表染料母体。X—代表活性基的活泼原子。

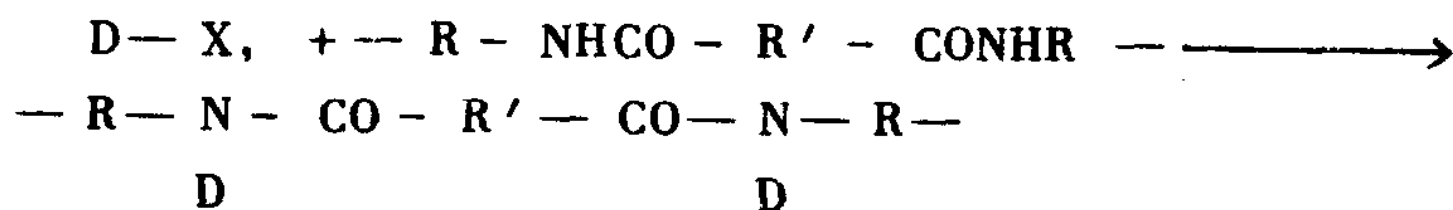
CeIl—为纤维素纤维。

- 2、与动物纤维作用，生成亚氨基化合物。



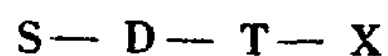
式中W代表羊毛纤维，当然其它蛋白质纤维如蚕丝等也能和活性染料反应。

- 3、与合成纤维（如锦纶）作用，生成C—N键。

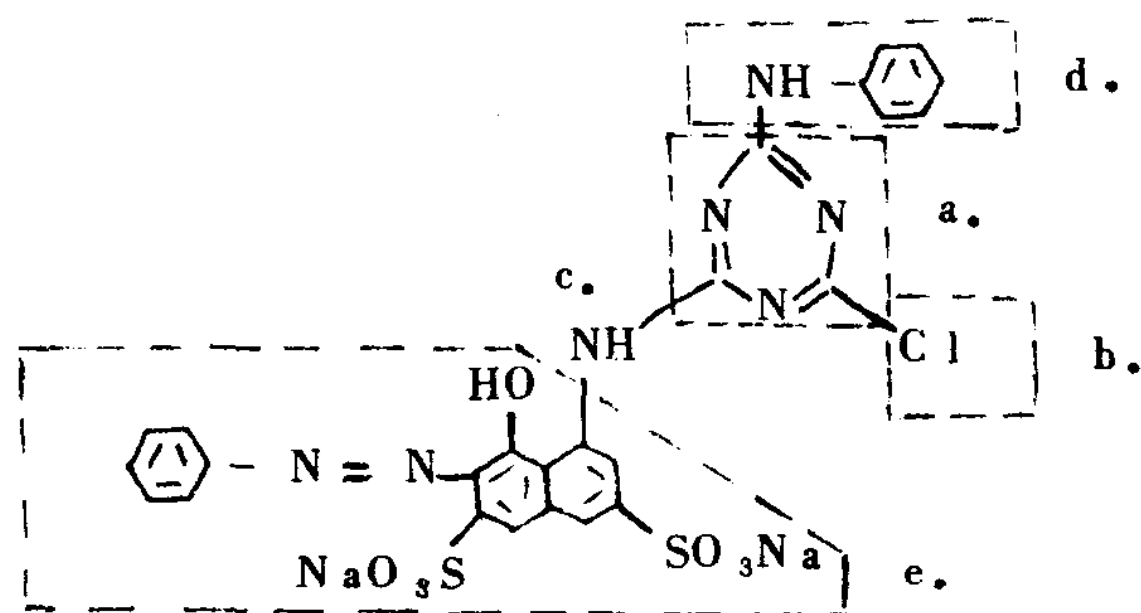


醋酸纤维和涤纶纤维因为没有能和染料反应的基团，因此不能用活性染料染色。

活性染料的结构特征可用以下通式表示：



式中，S—为水溶性基团，D—为染料母体，T—为桥基，X—为活性基。如：



其中， a. 为活性基团； b. 为离去基； c 为连接基，也叫桥基； d 为付取代基； e 为色素母体。

e 和染料的色相有关，相当于通式中的 D； a. b. d, 总称为活性基部分，相当于通式中的 X 部分； c. 为连接基，相当于通式中的 T。

如果从染色性方面考虑，活性染料应该具备以下条件：

- (1)、水溶性要大，而且对盐的敏感性要小；
- (2) 在碱浴中要有优良的稳定性；
- (3) 在染色温度条件下，对纤维要有足够的反应速度；
- (4) 对纤维有较高的固着率；
- (5) 未反应或水解的染料要容易去除；
- (6) “染料—纤维”共价键要有良好的化学稳定性；
- (7) 要有优良的染色牢度；
- (8) 能够染浓色；
- (9) 染料的色光要鲜艳。

这些条件中的一个或几个，往往是仅和通式中的某一部分有关，在以下几节中将分别讨论这些问题。

第二节 活性染料的分类及反应机理

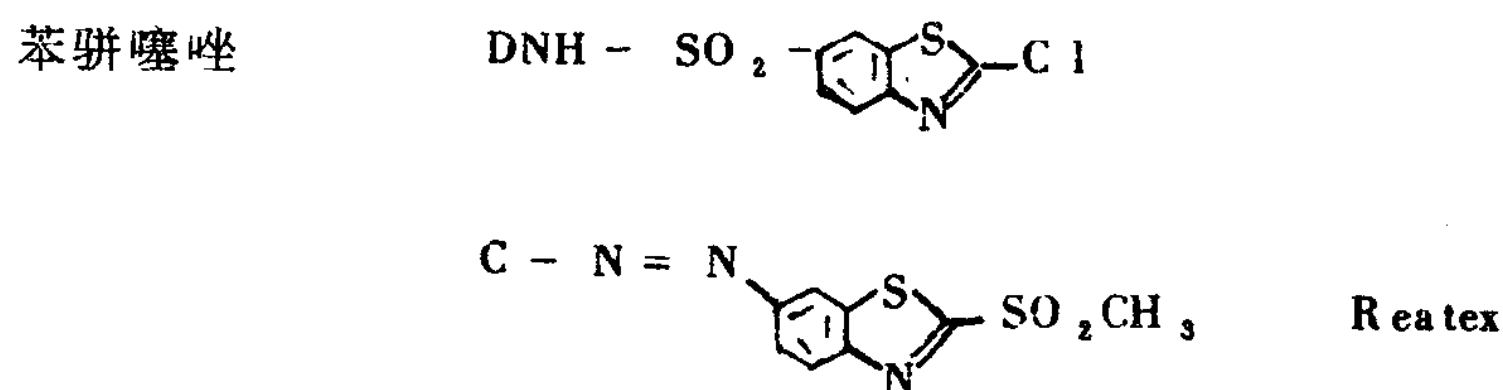
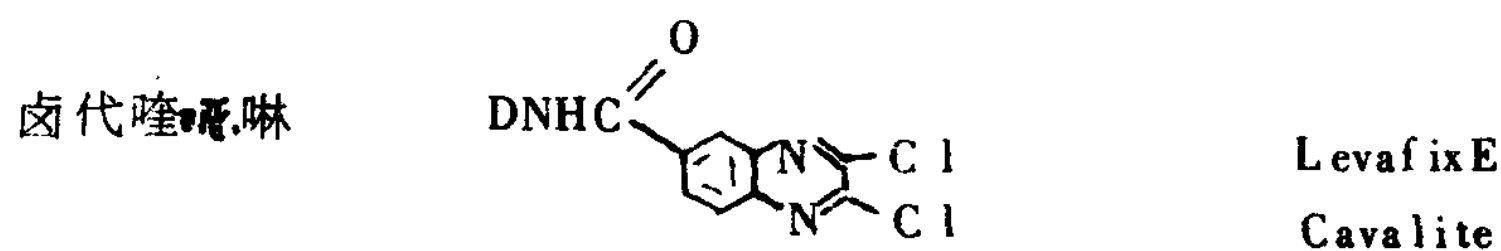
活性染料中的活性基可以有很多种，但按反应机理分，可将这些活性基分为两类。

一、卤代杂环类：这类染料和纤维发生“亲核取代”反应。常用的有以下几种类型，见表 1。

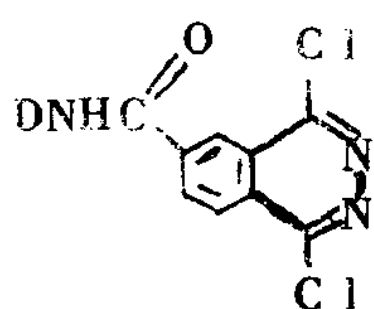
表 1 常用活性染料类型

国产染料类型	活性基	一般式	相应的国外商品名
X - 型	二氯均三嗪	$D - NH \begin{array}{c} \diagup N \diagdown \\ \quad \\ N \quad C \\ \quad \\ Cl \quad Cl \end{array}$	Procion MX, M
K - 型	一氯均三嗪	$D - NH \begin{array}{c} \diagup N \diagdown \\ \quad \\ N \quad C \\ \quad \\ Cl \quad R \end{array}$ $R = -NH_2, -NH-\text{C}_6\text{H}_4-,$ $-N \begin{array}{l} R_1 \\ R_2 \end{array} \quad \text{或} \quad -OR'$	Procion P Cibacron PA Kayacron P
F - 型	二氟一氯嘧啶	$D - NH \begin{array}{c} \diagup N \diagdown \\ \quad \\ N \quad C \\ \quad \\ Cl \quad F \\ \quad \quad F \end{array}$	DrimareneR / K Lerfix EA / PA

卤代均三嗪是最早出现的活性基（1956年，I. C. I. 公司开发）目前仍用量很大；卤代嘧啶中，可以有三氯、二氯、二氟一氯嘧啶，其中二氟一氯嘧啶是近年来生产的极为重要的一类活性染料。此外，还有许多其它类型的卤代杂环活性染料，也有一定的商品生产和应用。如：



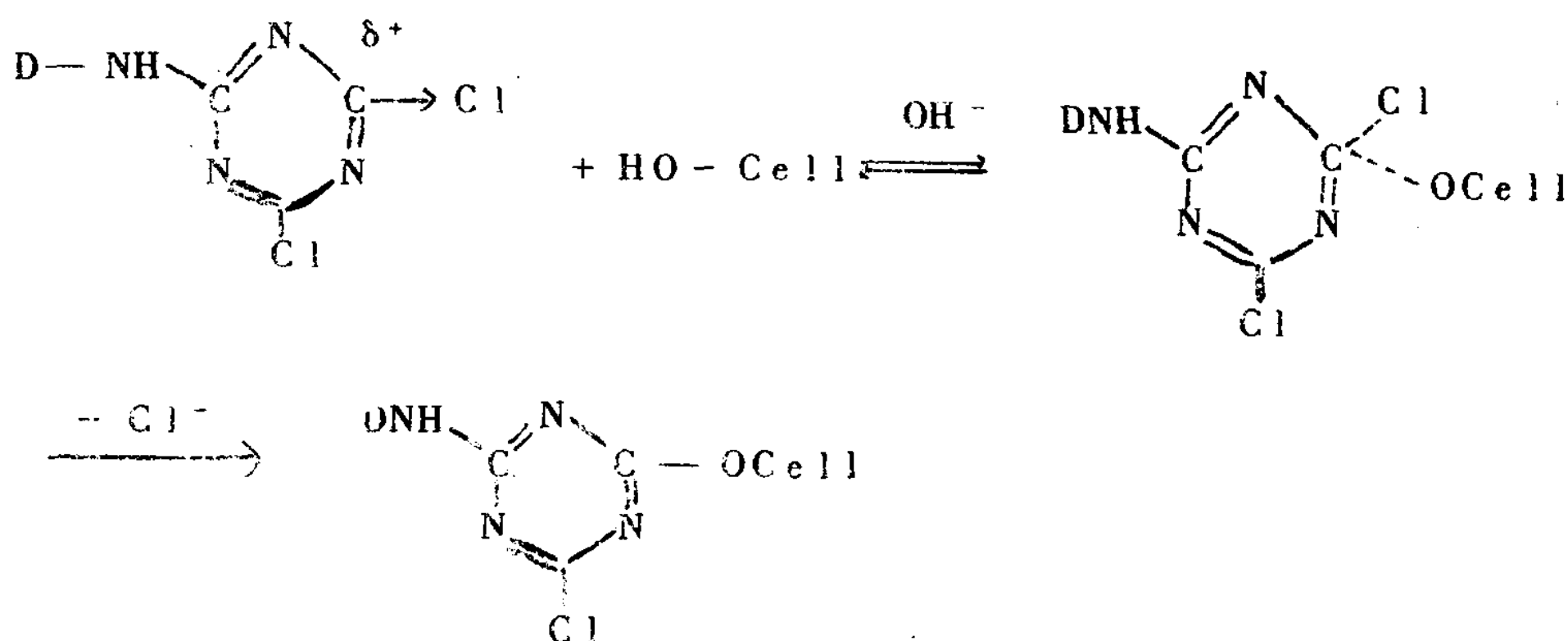
卤代酞嗪类



Elisiane

Reatex

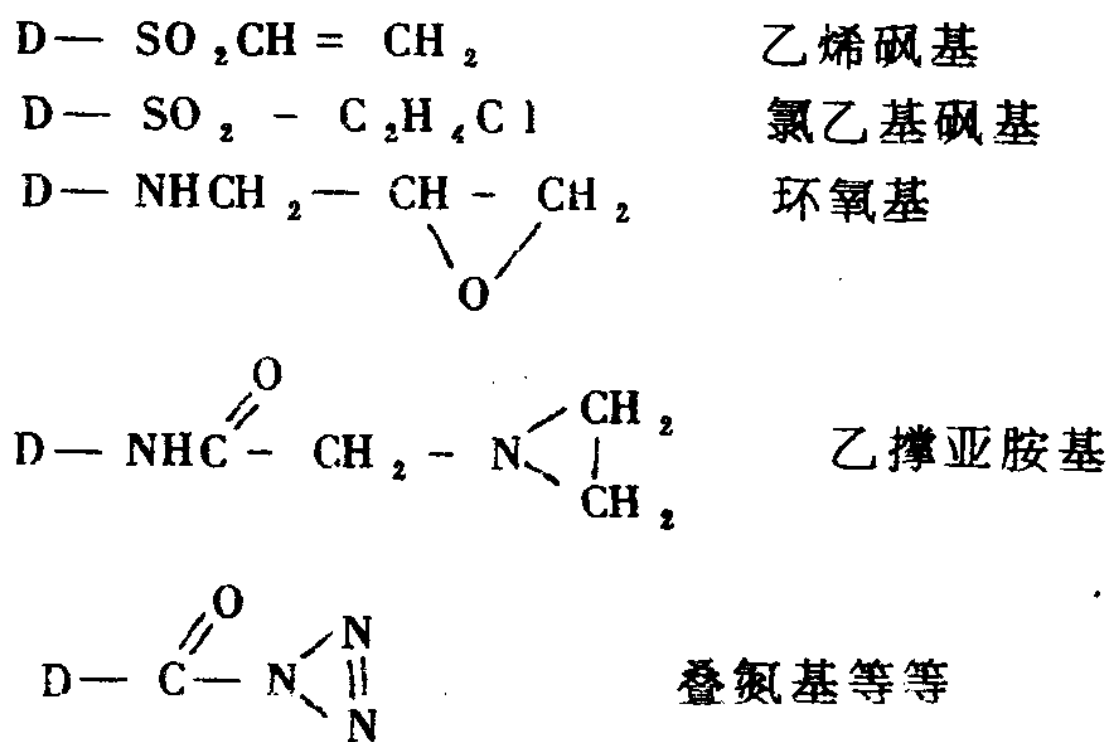
等等。这些类型不如 X、K、F 型应用广泛。凡是含卤代杂环活性基的染料，都和纤维发生“亲核取代”反应。纤维的亲核官能团（如纤维素分子中的羟基、蛋白质纤维分子中的氨基和羟基）在一定温度和 PH 条件下加成于活性染料分子上的亲电中心，然后消去有关卤素而完成反应：



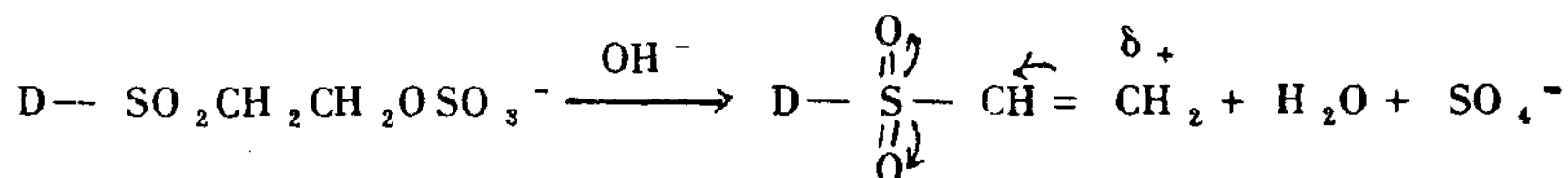
第一个卤原子反应后，第二个卤原子较难反应，需要更强烈的条件。现在卤代均三嗪类和卤代嘧啶类用量较大，就是因为三聚氯氰很容易被引入到染料分子中，染料中的卤原子又很容易与纤维中的羟基、氨基、酰氨基或巯基反应，而且染料与纤维反应前后的色泽几乎完全相同，反应后仍很鲜艳。

二、含负性基的烷基类：这类染料和纤维发生消去亲核加成反应或亲核加成反应。如

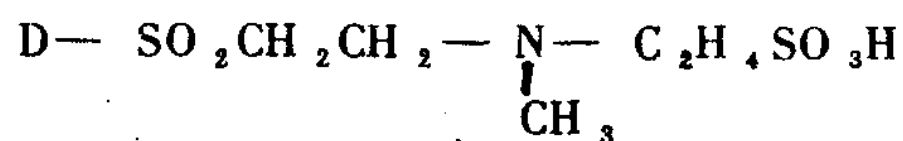
国产 KN - 型染料，活性基为 β - 羟乙基砒硫酸酯， $\text{DNH-SO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OSO}_3\text{H}$ ，相应的国外商品为 Remazol(FH)。这种类型染料应用最多，其它类型的还有：



(i) 消去反应:


$$\text{D}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}\text{S}-\overset{\delta+}{\text{CH}}=\text{CH}_2 + \text{Cell OH} \rightleftharpoons \text{D}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{Cell}$$

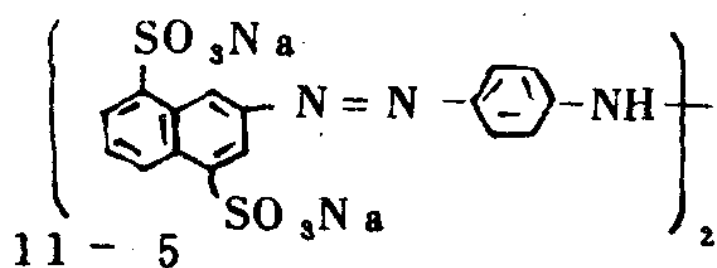
另外，以下几种活性染料都是乙烯砜的衍生物，由于加成到乙烯砜上的基团不同，使染料的反应活性也不相同，但在碱性介质中，它们都能产生乙烯砜基：



第三节 活性染料的母体结构及染料合成

一、活性染料的母体结构

C、I、直接黄 50(29025)



C、I、活性黄 4(13190)

