

染料
丛书

酸性染料及酸性媒介染料

SUANXING RANLIAO JI SUANXING MEIJIE RANLIAO

周 春 隆 编著



化学工业出版社

酸性染料及酸性媒介染料

周春隆 编著

化学工业出版社

内 容 提 要

本书对蛋白质纤维、锦纶纤维主要染色性能作了概要介绍;重点论述了重氮化与偶合反应,不同化学结构类型的酸性染料、酸性媒介染料、酸性金属络合染料合成路线、结构与应用性能的关系。

本书可作为高等院校染料、染整专业师生的参考书,也可供从事染料生产、科研的技术人员参考。

染 料 丛 书 酸性染料及酸性媒介染料

沈 耀 庭 编 著

责任编辑: 江 莹

封面设计: 任 辉

化学工业出版社发行
北京 七 七 六 号
化学工业出版社印刷厂印刷
的 表 行 装 订

新华书店北京发行所经销

*

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ 印张 $14^{3/4}$ 字数 401 千字
1989 年 11 月第 1 版 1989 年 11 月北京第 1 次印刷
印数 1—2500

ISBN 7-5025-0624-1/TQ · 371

定 价 9.25 元

前 言

本书为《染料丛书》之一，比较系统地介绍了酸性染料、弱酸性染料、酸性媒介染料及酸性金属络合染料的化学结构、应用性能及制备方法。

国外尚未有专门介绍有关酸性染料的书籍，通常只在染料化学的部分章节中论述。近年来除蛋白质纤维（如羊毛、丝等）广泛应用酸性染料、酸性媒介染料外，由于合成纤维的迅速发展，聚酰胺纤维的产量进一步增加，酸性染料、弱酸性染料需要量不断增长，国内新投产品种不断增多。为了比较系统地介绍上述各类染料结构性能、合成方法，编者参考了近年来出版的不同类型染料化学方面的专著，查阅了酸性染料的有关专利文献和国内外杂志，编写了本书。

本书共十一章，第一、二章讨论了蛋白质纤维、聚酰胺纤维结构与化学性质以及蛋白质纤维与聚酰胺纤维的染色过程，第三章介绍重氮化及偶合反应，第四、五章及第六章分别介绍了偶氮型酸性染料、三芳甲烷类酸性染料、蒽醌酸性染料，第七章是氧蒽及二蒽蒽类酸性染料，第八章为酞菁及其他类型酸性染料，第九章重点介绍了酸性媒介染料，第十章扼要地介绍了酸性金属络合染料，第十一章是酸性染料分子结构与主要应用性能。考虑到《染料丛书》中已有专门论述金属络合染料内容的分册，因此本书中对于中性金属络合染料不做重点介绍。其中本书第三、五章由穆振义同志编写。

为读者使用方便，本书末尾附有国外酸性染料、弱酸性染料、酸性媒介染料及酸性金属络合染料的主要商品的冠称，各主要染料生产厂、公司的名称编写以及常见的染料中间体用途与商品名称。

在最后定稿时，聘请了天津染料研究所黄天平高级工程师进行了全面仔细地审阅，提出了许多宝贵意见，特此谨致感谢。

由于编者水平所限，加上编写时间匆促，在有限的时间内资料收集定有遗漏，书中有不少缺点或不妥之处，请广大读者不吝指正。

编者

1988. 6

目 录

第一章 蛋白质、聚酰胺纤维结构与化学性质

1.1 纤维材料的类型	1
1.2 羊毛纤维的化学结构	2
1.3 羊毛的物理化学性质	6
1.3.1 羊毛在水溶液中的性质	7
1.3.2 羊毛对酸、碱的作用	9
1.3.3 羊毛对氧化、还原剂的作用	10
1.3.4 羊毛纤维的两性及等电点	11
1.4 羊毛纤维染前处理	13
1.4.1 洗毛	14
1.4.2 洗呢	14
1.4.3 缩绒	14
1.4.4 漂白	14
1.5 蚕丝纤维组成及性质	15
1.5.1 蚕丝纤维对酸、碱的作用	16
1.5.2 蚕丝的加重(增重)	17
1.5.3 柞蚕丝的精练与漂白特性	18
1.6 聚酰胺纤维及其染色特性	18
参考文献	23

第二章 蛋白质纤维与聚酰胺纤维的染色过程

2.1 概述	25
2.2 酸性染料染蛋白质纤维	26
2.2.1 酸性染料的应用性能分类	26
2.2.2 酸性染料的染色方法	28
2.2.3 酸性染料染羊毛的染色机理	30
2.2.4 影响染色的因素	32
2.3 弱酸性染料染蚕丝纤维	35
2.4 弱酸性染料染聚酰胺纤维	36
2.4.1 染色方法及匀染剂	37

2.4.2 锦纶染色的固色处理	41
2.5 酸性媒介染料染蛋白质纤维	42
2.5.1 概述	42
2.5.2 酸性媒介染料染羊毛方法	43
2.5.3 酸性媒介染料的染色机理	45
2.6 金属络合酸性染料的染色	48
2.6.1 金属络合酸性染料染羊毛方法	48
2.6.2 金属络合酸性染料染色机理	49
2.7 1:2 金属络合中性染料的染色	51
2.7.1 概述	51
2.7.2 中性染料的染色	52
2.8 酸性染料染色方法进展	54
参考文献	56

第三章 重氮化与偶合反应

3.1 重氮化反应	59
3.1.1 重氮化反应特点	59
3.1.2 芳胺的重氮化方法	62
3.1.3 重氮化反应机理	67
3.1.4 重氮盐的结构	71
3.1.5 重氮盐反应特性	74
3.2 偶合反应	76
3.2.1 概述	76
3.2.2 偶合反应机理及动力学	78
3.2.3 偶合反应的影响因素	81
3.2.4 偶合反应的控制	89
3.3 偶氮化合物的结构及互变异构性质	90
3.4 形成偶氮基的其他方法	97
参考文献	98

第四章 偶氮型酸性染料

4.1 概述	101
4.2 偶氮型强酸性染料	102

1.2.1 黄、橙色强酸性染料	102
1.2.2 红色强酸性染料	112
1.2.3 蓝、黑色强酸性染料	118
1.3 偶氮型弱酸性染料	121
1.3.1 黄、橙色弱酸性染料	122
1.3.2 红色弱酸性染料	130
1.3.3 蓝、黑色弱酸性染料	140
1.4 新结构类型的酸性染料	146
1.4.1 杂环类偶氮酸性染料	147
1.4.2 分子中含有砷基的酸性染料	153
参考文献	155

第五章 三芳甲烷型酸性染料

5.1 概述	158
5.2 三芳甲烷衍生物结构特性	159
5.3 二氨基三芳甲烷衍生物	161
5.4 三氨基三芳甲烷衍生物	171
5.4.1 品红衍生的三芳甲烷酸性染料	172
5.4.2 <i>N</i> -烷基- <i>N</i> -苄基衍生的三芳甲烷酸性染料	174
5.4.3 含吡啶基的三芳甲烷酸性染料	182
5.5 羟基三芳甲烷衍生物	185
参考文献	186

第六章 蒽醌型酸性染料

6.1 概述	189
6.2 蒽醌染料的颜色与结构	189
6.3 溴氨酸衍生物酸性染料	195
6.3.1 溴氨酸的合成与芳胺化反应	195
6.3.2 溴氨酸衍生的酸性染料	198
6.3.3 溴氨酸衍生的弱酸性染料	203
6.4 氨基及芳胺基蒽醌酸性染料	209
6.4.1 1-氨基-4-芳胺基蒽醌磺酸衍生物	209
6.4.2 1,4-二芳胺基蒽醌磺酸衍生物	212

6.5 氨基、羟基蒽醌衍生物	223
6.6 具有杂环的蒽醌型酸性染料	233
参考文献	239

第七章 氧蒽及二氧蒽类型酸性染料

7.1 氧蒽类型酸性染料	242
7.1.1 羟基氧蒽酸性染料	243
7.1.2 氨基氧蒽酸性染料	247
7.2 对氧蒽类(吡嗪)酸性染料	254
7.3 氧蒽类型酸性染料	264
参考文献	267

第八章 酞菁及其他类型酸性染料

8.1 酞菁磺化衍生物	269
8.2 硝基酸性染料	272
8.2.1 硝基酚类酸性染料	274
8.2.2 硝基胺类酸性染料	276
8.3 亚硝基酸性染料	232
8.4 喹酞酮类酸性染料	287
8.5 氨基、羟基酞类酸性染料	290
参考文献	293

第九章 酸性媒介染料

9.1 概述	295
9.2 偶氮型酸性媒介染料	296
9.2.1 含水杨酸基团的媒介染料	296
9.2.2 α, α' -二羟基偶氮酸性媒介染料	307
9.2.3 α -氨基- α' -羟基偶氮酸性媒介染料	317
9.2.4 α -羟基- α' -羧基偶氮酸性媒介染料	320
9.2.5 伯位二羟基萘酸性媒介染料	321
9.2.6 通过氧化形成配位基的酸性媒介染料	325
9.3 蒽醌酸性媒介染料	325
9.3.1 二羟基蒽醌衍生物	326

9.3.2 多羟基蒽醌衍生物	334
9.4 三芳甲烷及氧蒽类酸性媒介染料	339
9.4.1 三芳甲烷酸性媒介染料	339
9.4.2 氧蒽类酸性媒介染料	344
参考文献	347

第十章 酸性金属络合染料

10.1 概述	350
10.2 酸性金属络合染料的制备	351
10.3 酸性金属络合染料的结构	353
10.4 黄、橙色酸性金属络合染料	360
10.5 红、紫色酸性金属络合染料	364
10.6 蓝、黑色酸性金属络合染料	370
参考文献	375

第十一章 酸性染料结构与应用性能

11.1 概述	377
11.2 染料分子结构与耐光性能	377
11.3 染料在纤维上的退色机理	388
11.4 染料分子结构与湿处理牢度	393
11.5 染料分子结构与匀染性能	400
参考文献	404

附录一 国外染料的主要参考书目	406
-----------------------	-----

附录二 有关染料中间体的特种文献	407
------------------------	-----

1. BIOS	407
---------------	-----

2. PB	407
-------------	-----

3. FIAT	409
---------------	-----

附录三 国外主要染料厂商、公司的全称及缩写	410
-----------------------------	-----

附录四 国外常用的酸性染料冠称	412
-----------------------	-----

1. 国外强酸性染料冠称	413
--------------------	-----

2. 国外弱酸性染料冠称	414
--------------------	-----

3. 国外锦纶专用酸性染料冠称	415
-----------------------	-----

4. 国外酸性媒介染料冠称	415
---------------------	-----

5. 国外酸性金属络合染料冠称	416
6. 国外中性金属络合染料冠称	416
附录五 酸性、弱酸性及酸性金属络合染料品种一览表	416
附录六 酸性媒介染料品种一览表	440
附录七 常用中间体名称及主要用途	446

第一章 蛋白质、聚酰胺纤维结构与化学性质

各种纤维材料尽管其化学组成、分子结构及机械性能互不相同，但其共同处是均属高度聚合的大分子化合物。所有的纤维，不论是天然纤维还是化学纤维（包括人造及合成纤维）都具有线形大分子的特征，这些线形大分子彼此之间借助于分子间的相互作用力，如氢键、范德华力等结合成集合体，并使其具有细而长的纤维状物体，例如以羊毛为例，平均直径为 $10\sim 50\mu\text{m}$ ，而长度为 $40\sim 50\text{mm}$ ，蚕丝纤维的长度较其他天然纤维还要长些。

1.1 纤维材料的类型^{〔1〕}

作为纺织工业原料用的各种纺织纤维，要求具有一定的机械强度、柔软性和弹性。通常纺织纤维按其来源可分为两大类，即天然纤维与化学纤维，其中化学纤维又可按其原料不同分为人造纤维和合成纤维。见表 1-1 所示：

表 1-1 纺织纤维的分类

天然纤维：	纤维素纤维（棉、亚麻、黄麻、大麻、苧麻等植物纤维）
	蛋白质纤维（羊毛、兔毛、驼毛、蚕丝、柞蚕丝等动物纤维）
化学纤维：	人造纤维 粘胶纤维、铜氨纤维、醋酸纤维（二醋酸及三醋酸纤维）、酪素纤维
	合成纤维 涤纶（聚酯纤维）、锦纶（聚酰胺纤维）、腈纶（聚丙烯腈纤维）、丙纶（聚丙烯纤维）、维纶（聚乙烯醇缩醛纤维）、氯纶（聚氯乙烯纤维）

天然纤维来自植物（棉、麻）、动物（毛、丝）或矿物纤维（如石棉等特殊用途的纺织品）；人造纤维是以天然纤维（植物及动物纤

维原料) 经过化学方法和机械加工方法而制成的纤维, 例如将木材除去非纤维成分后制得的纤维素浆, 用 18% 的氢氧化钠溶液处理生成碱纤维素; 再在密闭容器中以二硫化碳处理, 形成纤维素磺酸酯, 溶于 4~6% 苛性钠溶液中成为粘液, 将此粘液压过喷丝头抽丝, 从喷丝头形成的粘胶细流进入含无机酸、电解质 (H_2SO_4 、 NaSO_4 、 ZnSO_4) 的凝固浴中变成粘胶纤维。由于其原料本身已具有纤维的基本化学结构, 化学加工的作用是改变纤维物理特性的再生成型过程, 因此人造纤维亦称为再生纤维; 合成纤维则是以基本有机原料, 经过聚合反应而制成的高分子化合物。如苯酚、丙烯、乙烯、二甲苯、丙烯腈等为原料制成单体, 再经聚合或缩聚反应得到聚合体, 通过纺丝工程, 制成纤维形状产品, 例如, 涤纶、锦纶、丙纶、腈纶等。

在上述各类纺织纤维中, 由于其化学结构、应用性能的不同, 染色时所使用的染料类别和选择的染色方法也有所不同。酸性染料、酸性媒介染料、络合酸性染料及中性染料, 主要的应用对象是天然纤维中的蛋白质纤维 (羊毛、蚕丝) 以及合成纤维中的锦纶 (聚酰胺纤维) 两类。因此这里重点讨论羊毛、蚕丝及锦纶纤维的结构特点及染色性能。

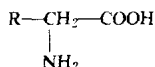
1.2 羊毛纤维的化学结构

羊毛的化学结构是由碳、氢、氧、氮及硫几种主要元素组成的蛋白质, 羊毛与蚕丝结构相似, 均属于纤维蛋白类, 构成羊毛的蛋白为羊毛角朊, 构成蚕丝的蛋白称之为丝朊, 其分子很大, 平均分子量约 60000 左右, 基本结构是由多种 α -氨基酸以一定的规则排列缩合成为多缩氨基酸结构, 其主链称为肽链 (Keratin)。这种长链蛋白质分子是由多种氨基酸构成, 长链中间的侧链互相连接, 形成交联或桥键, 主要有盐键、胱氨酸键以及氢键等。如图 1-1。

如果把角朊或丝朊用盐酸仔细的水解, 并用色层分析可以分离出十八种不同结构的氨基酸, 见表 1-2。

表中各种氨基酸从结构上可分为如下五类: 即氨基酸、二氨

基羧酸、氨基二羧酸、羟基氨基酸及含硫的氨基酸，通式为：



其中支链上 R 的结构与羊毛纤维的化学性质有直接关系，与蚕丝朊相比较，羊毛角朊中的二氨基酸如含硫胱氨酸以及氨基二羧酸如谷氨酸的存在，造成羊毛肽链间有较多的支链，产生较多的无定型区，并且一些游离氨基或羧基存在于羊毛支链上，这对于羊毛纤维用酸性染料染色起着十分重要的作用。

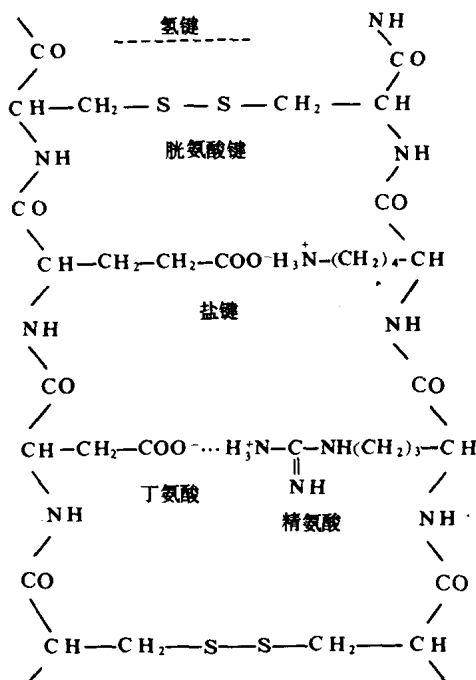
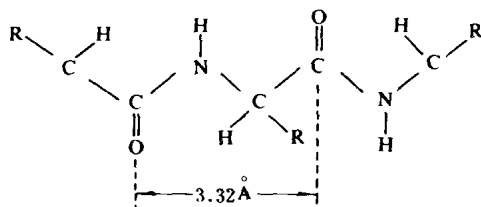


图 1-1 羊毛的分子结构

此外羊毛角朊存在两种不同形式的 α -、 β -角质构型，其中 α -角质平时呈弯曲状，当受力拉伸时可转变为 β -角质。通过 X-射线衍射分析方法已证实：长链的角朊分子构成结晶区与无定形区；未伸展与伸展的羊毛纤维显示出不同的 X-衍射图，分别相当于 α -及 β -型。其

β -型角质的纵向重复间距为 $3.34 \text{ \AA}^*$ ，这相当于完全伸展之肽链曲折结构的距离 $3.32 \text{ \AA}^*^{[3]}$ 。



对于 α -角肽 X-射线衍射分析数据相当于 $5.14 \text{ \AA}^*$ 。

表 1-2 角肽中的氨基酸组成⁽²⁾

结 构	名 称	组成分 %
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	丙氨酸	5.5
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}-\text{COOH} \\ \qquad \qquad \\ \text{NH} \qquad \qquad \text{NH}_2 \end{array}$	精氨酸	7.1
$\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	丁氨二酸	6.2
$\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{NH}_2 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{NH}_2 \qquad \qquad \text{COOH} \end{array}$	胱氨酸 (双硫丙氨酸)	11.0
$\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	谷氨酸	12.2

* $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$

续表

结 构	名 称	组成成分 %
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	甘氨酸	5.8
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{—CH}_2\text{—CH—COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	组氨酸	0.8
$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{—CH—CH}_2\text{—CH—COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	亮氨酸	7.6
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{—CH—COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	赖氨酸 (2,6-二氨基己酸)	2.6
$\begin{array}{c} (\text{C}_6\text{H}_5)\text{—CH}_2\text{—CH—COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	苯基丙氨酸	2.8
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2\text{—CH—COOH} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{H} \end{array}$	脯氨酸	7.5
$\begin{array}{c} \text{HO—CH}_2\text{—CH—COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	丝氨酸	11.5
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH}(\text{OH})\text{—CH—COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	苏氨酸	7.0
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{—N—CH}_2\text{—CH—COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	色氨酸	0.9

续表

结 构	名 称	组成成分 %
$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{COOH}$	酪氨酸 (3-对羟基苯基丙氨酸)	4.0
$(\text{CH}_3)_2-\underset{\text{NH}_2}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}-\text{COOH}$	缬氨酸 (α -氨基异戊酸)	5.6
$\text{C}_2\text{H}_5-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\underset{\text{NH}_2}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{COOH}$	异白氨酸	3.1
$\text{CH}_3\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{COOH}$	蛋氨酸 (甲硫基丁氨酸)	0.5

1.3 羊毛的物理化学性质^[4]

基于羊毛角朊结构及其来源部位的不同,毛的性质亦有差异。羊毛构造可分为鳞片、中层及毛髓;其鳞片的多少,排列的紧密程度与其弹性、光泽、硬度及挠屈性直接有关,如果鳞片重叠松弛与纤维主体结合不十分紧凑,则其弹性强,手感柔软易形成绒。羊毛的中层是纤维的主体,由细长细胞组成,直接决定了羊毛纤维的弹性与强度,依据细胞成长情况不同,横断面形状可呈圆形或椭圆形,可出现羊毛的不同方向的卷曲并呈现波浪状。毛髓层(内层)通常为纤维直径的 $1/3 \sim 1/4$,且毛髓细胞多含有色素,具有多孔性,染色时染料分子可通过其毛细管作用渗透到纤维其他部分并与之相互接触。当毛髓受阻塞,如制革工业用石灰拔除的羊毛,髓腔充满着石灰,即不宜于作为纺织纤维用。羊毛的微观结构如图 1-2 所示。

由于羊毛纤维鳞片层的存在,在碱性水溶液中施加压力或摩擦导致相互咬合,制成呢绒毛毯,而且表面的鳞片越多这种缩绒性越

好,羊毛的鳞片大约 $300 \sim 440$ 片/ cm^2 ; 如果用漂白粉漂白后,由于鳞片层的消失,增加光泽、但失去缩绒性。

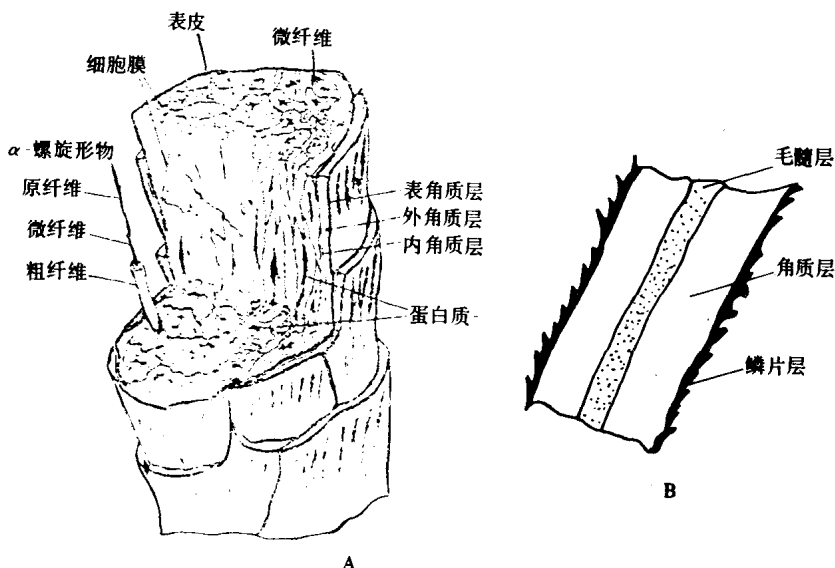


图 1-2 羊毛的微观结构

1.3.1 羊毛在水溶液中的性质⁽⁵⁾

羊毛具有良好的吸水性, 利于染色、洗漂等处理过程, 且由于羊毛分子中盐键在水中解离, 较固体状态时离子间的作用力要小, 因而降低其强度但干燥后可恢复原状。如果羊毛在拉紧状态下在热水 (100°C) 中处理 1h, 可以因肽链之间双硫连接结构的部分破坏并释放出硫化氢, 使羊毛发生永久性变形, 纤维强度稍有下降:

