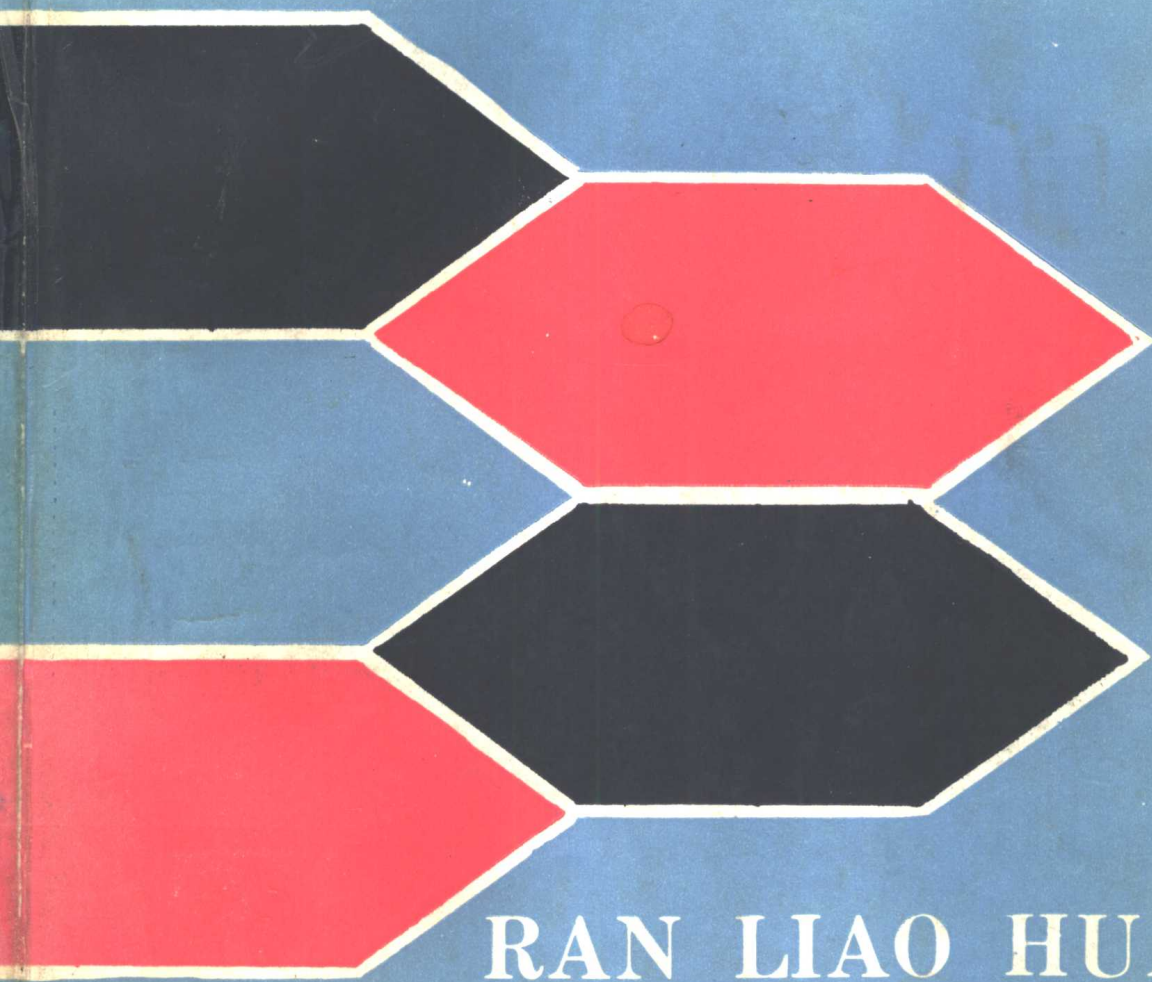


染料化学

陈荣圻 编著



RAN LIAO HUA XUE



纺织工业出版社

染料化学

陈荣圻 编著

纺织工业出版社

内 容 提 要

本书较系统地论述了各类染料的分子结构特点及其与颜色和应用性能的关系。全书共分十四章,内容包括染料基础知识、发色理论、重氮化与偶合、直接染料、不溶性偶氮染料、酸性染料、金属络合染料、中性染料、还原染料、可溶性还原染料、硫化染料、苯胺黑、酞菁染料、缩聚染料、分散染料、阳离子染料和荧光增白剂等。

本书可供染整专业和染料生产单位的科技人员以及大专院校染整专业师生阅读。

责任编辑:陈伟康

染 料 化 学

陈荣圻 编著

纺织工业出版社出版

(北京东长安街12号)

纺织工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

787×1092毫米 1/16 印张:26 4/16 字数:631千字

1989年2月 第一版第一次印刷

印数:1—5,500 定价:9.10元

ISBN 7-5064-0096-0/TS·0096

前 言

随着染料新品种的不断出现,染料的基础理论也不断发展,为适应教学和科研生产的需要,1984年由上海市印染工业公司职工大学印制了本人所作《染料化学》。发行以来,受到广大读者的厚爱,给予本人极大的鼓励。对广大读者所提出的宝贵意见,在此表示谢忱。

在这次修订出版过程中,本人对原著作了较大幅度的改编,重点放在染料结构与性能以及与之有关的基本原理和规律方面,补充了国内外新型染料的特性和新的理论解释,摒弃了原著中某些不确切的、繁琐的和切题的内容,但保留了部分与染料性质密切有关的应用原理。为了使本书既可供染料应用和生产部门科技人员自学或参考之用,也可供大专院校染整专业师生学习之用,在编写中注意到了全书的系统性、逻辑性和完整性,并加强理论联系实际,文字力求通俗。改编后篇幅虽有所减少,而内容却有所增新。有些观点乃作者个人见解,因限于水平,谬误和不妥之处在所难免,敬希读者批评指正。

本书共分十四章,除前三章述及染料基础知识、发色理论和重氮化与偶合反应以外,其它各章均以染料应用分类立章,侧重于纤维素纤维及合成纤维用染料,添加了荧光增白剂一章。某些内容繁多的章节,如活性染料、还原染料和分散染料等章,在染料分类、结构与性质、结构与颜色的关系等方面作了新的安排。对70年代后期和80年代国内外新发展的一些染料品种如Kayacelon React CN型活性染料、Cellestren分散染料等均有专篇介绍。鉴于国外商品染料名称繁复,本书所列举的绝大部分染料都标以《染料索引》(C.I.)编号,以求统一。

本书在编写过程中,承作者所在单位——上海第一纺织印染职工大学染化教研室的同事们提出了许多有益的意见,在此致以衷心的感谢。

陈荣圻

1988年8月

目 录

第一章 染料基础知识	(1)
第一节 染料概述.....	(1)
第二节 染料的分类.....	(3)
一、按化学结构分类.....	(3)
二、按染料的应用分类.....	(9)
第三节 染料的命名.....	(12)
一、冠首.....	(12)
二、色称.....	(12)
三、字尾.....	(13)
第四节 商品染料.....	(15)
一、商品染料的剂型.....	(15)
二、染料标准品的配制.....	(16)
第二章 有机染料的结构与颜色的关系	(17)
第一节 光和色的基本概念.....	(17)
一、光.....	(17)
二、光的反射、吸收和透射.....	(17)
三、光与补色.....	(20)
四、物体的颜色.....	(21)
第二节 发色理论.....	(22)
一、激发能与吸收波长的关系.....	(22)
二、价电子激发态能量转换.....	(23)
第三节 染料的结构与颜色.....	(24)
一、发色团学说.....	(24)
二、染料结构与颜色的关系.....	(25)
第四节 外界因素对染料颜色的影响.....	(34)
第三章 重氮化和偶合反应	(39)
第一节 重氮化反应.....	(39)
一、重氮化反应.....	(39)
二、重氮化反应机理和反应动力学.....	(40)
三、影响重氮化反应的因素.....	(42)
四、重氮化反应的实施.....	(43)
五、重氮化合物的性质.....	(45)
第二节 偶合反应.....	(47)

一、偶合反应和偶合剂	(47)
二、酚类的偶合反应和反应机理	(47)
三、芳香胺类的偶合反应和反应机理	(48)
四、氨基苯酚磺酸类的偶合反应	(50)
五、具有活泼亚甲基化合物的偶合反应	(51)
六、影响偶合反应的因素	(51)
七、偶合反应的终点控制	(55)
第三节 偶氮染料的基本性质	(56)
一、偶氮染料的顺反异构体	(56)
二、偶氮-醌腭互变异构	(56)
三、对酸、碱的稳定性	(57)
第四章 直接染料	(59)
第一节 直接染料的直接性及聚集状态	(59)
一、直接性和对纤维素具有直接性的原因	(59)
二、直接性的表示方法	(60)
三、直接染料的聚集状态	(61)
第二节 直接染料的结构与性能	(63)
一、联苯胺型直接染料	(63)
二、具有蒽结构的直接染料	(64)
三、具有“断裂”共轭体系的直接染料	(65)
四、其它具有连贯共轭体系的直接染料	(67)
五、含金属的直接染料	(68)
六、杂环类直接染料	(69)
第五章 不溶性偶氮染料	(72)
第一节 不溶性偶氮染料的偶合剂——色酚	(72)
一、色酚的分类	(72)
二、色酚与纤维素的亲和力	(74)
三、色酚的化学性质	(77)
第二节 色基与色盐——显色剂	(80)
一、色基	(80)
二、色盐	(85)
第三节 印花用稳定不溶性偶氮染料	(87)
一、快色素染料	(87)
二、快磺素染料	(88)
三、快胺素和中性素染料	(89)
第六章 酸性染料、金属络合染料、中性染料	(94)
第一节 酸性染料	(94)
一、蛋白质纤维和聚酰胺纤维染色原理	(95)

二、酸性染料的化学结构与性能	(97)
第二节 酸性媒染染料	(104)
一、酸性媒染染料的结构与性能	(105)
二、酸性媒染染料的染色原理	(107)
第三节 金属络合染料和中性染料	(108)
一、金属络合染料	(108)
二、中性染料	(110)
三、金属络合染料的结构特征	(116)
第七章 活性染料	(125)
第一节 活性染料及其与纤维素共价键合	(125)
第二节 活性基	(127)
一、含氮杂环活性基	(131)
二、乙烯砜型活性基	(153)
三、复合活性基(双活性基)	(161)
四、含磷酸基活性基	(165)
五、其它类活性基	(169)
六、各类活性基的相对活性和固色率的比较	(170)
第三节 桥基(连接基)	(172)
第四节 染料母体	(175)
一、染料母体的结构特点	(175)
二、染料母体的分类	(175)
第五节 蛋白质与聚酰胺纤维染色用活性染料	(183)
一、蛋白质纤维染色用活性染料的发展	(183)
二、蛋白质纤维用活性染料的分类	(184)
三、锦纶用活性染料	(186)
第八章 还原染料	(189)
第一节 还原染料概况	(189)
第二节 蒽醌类还原染料	(191)
一、蒽醌环上的取代基对颜色的影响	(191)
二、蒽醌还原染料隐色体的颜色	(198)
三、蒽醌类还原染料分类	(199)
第三节 蒽酮类还原染料	(212)
一、并接稠芳环蒽酮类还原染料	(212)
二、并接杂环蒽酮类还原染料	(220)
第四节 其它多环酮类还原染料	(224)
第五节 靛族还原染料	(225)
一、结构与发色理论	(225)
二、靛青类还原染料	(229)

三、硫靛类还原染料·····	(231)
四、混合结构及其它靛族染料·····	(234)
第六节 还原染料的还原性质和光敏脆损性·····	(235)
一、还原染料的还原性质和隐色体电位·····	(235)
二、还原染料的光敏脆损性·····	(239)
第七节 可溶性还原染料·····	(242)
一、可溶性还原染料的特征·····	(242)
二、可溶性还原染料的合成·····	(247)
三、可溶性还原染料的性质·····	(247)
第九章 硫化染料与苯胺黑·····	(254)
第一节 硫化染料的概况·····	(254)
一、基本结构·····	(254)
二、染色性能·····	(255)
第二节 硫化染料的分类和合成·····	(256)
一、烘焙法·····	(257)
二、多硫化钠水溶液硫化法·····	(258)
三、硫脲缩合法·····	(265)
第三节 苯胺黑·····	(265)
第十章 酞菁染料·····	(270)
第一节 酞菁颜料的化学结构与发色理论·····	(270)
第二节 酞菁染料·····	(275)
第三节 酞菁素·····	(280)
一、合成过程·····	(280)
二、酞菁素艳蓝IF3G的性质·····	(282)
三、在织物上形成酞菁的过程·····	(283)
第十一章 暂溶性不溶性染料·····	(291)
第一节 暂溶性酞菁染料·····	(291)
第二节 爱尔新染料·····	(294)
第三节 缩聚染料·····	(296)
一、缩聚染料的结构与性能·····	(296)
二、缩聚染料的染色原理·····	(298)
第十二章 分散染料·····	(303)
第一节 分散染料及其结构特点·····	(303)
第二节 分散染料的分类·····	(306)
一、按染料应用性能分类·····	(306)
二、按化学结构分类·····	(308)
第三节 分散染料的化学结构与颜色的关系·····	(308)
一、偶氮型分散染料·····	(308)

二、蒽醌型分散染料.....	(321)
三、其它类型分散染料.....	(327)
第四节 发展中的分散染料.....	(332)
一、多组分分散染料.....	(332)
二、中温型分散染料(SE型).....	(334)
三、快速型分散染料.....	(336)
四、转移印花用分散染料.....	(339)
五、水暂溶性分散染料.....	(341)
第五节 涂棉混纺一浴法染色用染料.....	(342)
一、混合染料.....	(343)
二、单一染料.....	(348)
三、活性分散染料.....	(354)
第六节 分散染料的性质.....	(356)
一、分散染料的耐升华牢度和化学结构的关系.....	(356)
二、分散染料的耐晒牢度与化学结构的关系.....	(359)
三、分散染料的稳定性.....	(363)
四、分散染料分散液的性质和晶型.....	(365)
五、分散染料与纤维分子间的相互作用.....	(367)
第十三章 阳离子染料.....	(372)
第一节 隔离型阳离子染料的结构特性.....	(374)
一、偶氮类.....	(374)
二、蒽醌类.....	(375)
第二节 共轭型阳离子染料的结构特性.....	(377)
一、碱性染料(三芳甲烷染料).....	(377)
二、吖啶型阳离子染料.....	(378)
三、(多)甲川阳离子染料.....	(379)
四、卟啉内酰胺阳离子染料.....	(389)
五、迁移性阳离子染料.....	(389)
第三节 阳离子染料的性质.....	(390)
一、日晒牢度和耐热性.....	(390)
二、染料结构与亲和力的关系.....	(391)
三、阳离子染料的染色配伍值.....	(392)
第十四章 荧光增白剂.....	(394)
第一节 荧光增白剂及荧光增白原理.....	(394)
一、荧光增白原理.....	(396)
二、荧光增白剂的结构与分类.....	(396)
第二节 二苯乙烯型荧光增白剂.....	(397)
第三节 香豆满酮型荧光增白剂.....	(400)

第四节 唑型含氮杂环荧光增白剂.....	(402)
第五节 萘二甲酰亚胺型荧光增白剂.....	(406)
附 国外部分厂商名称.....	(407)
参考文献.....	(408)

第一章 染料基础知识

第一节 染料概述

在日常生活中，人们随时可以看到色泽鲜艳的织物和图案美丽的花布，五光十色的塑料制品，彩色艳丽的印刷品等等，这些都是将带有色彩的物质——着色剂，施加于另一无色物质上（纤维、塑料、纸张等）而制成的。着色剂可分染料与颜料两类，二者主要区别在于染料能溶于水或分散于染色介质（水）中，作为纺织纤维染色之用；而颜料不溶于水，主要用于制造油墨、涂料等。但随着科学技术的发展，以能否溶于水作为区别染料和颜料的界限，就难以适用了。

染料与颜料的共同点是：①具有艳丽的颜色。②能以相当方便的方法，使被染物体上色。③具有使用要求的坚牢度。

染料除主要用于纺织品外，还用于皮革、毛皮、纸张、橡胶、涂料、食品、化妆品和摄影材料等工业，还少量地用于生物着色剂、指示剂等。颜料则主要用于油墨、涂料、橡胶、塑料、搪瓷和文具用品等。作为纺织品印染用染料的有机颜料，则越来越引起人们的重视。

本书集中于染料的讨论。构成染料必须具备以下四个条件：①对可见光谱中某一部分有强烈的选择吸收作用，以达到具有绚丽多彩的色泽；②作为某一类纤维染色用的染料，必须对某一纤维具有相当的亲和力；③具有一定的染色稳定性，即在所染织物上牢度性能良好，色泽耐久而无变化，在使用时经水洗、曝晒、摩擦等，以及在树脂整理后处理时，不致起色调变化或褪色；④染料必须是可溶性的或者能够分散在染色介质中。

关于染料的历史，应追溯到约五千年前。历史证明，那时人们已略知染色技术。在中国和印度，可能在公元前2500年已经开始染色。公元前1400年的亚麻布已能染成较齐全的各种色彩。实际上，公元前150年已能在织物上把红、黄、蓝三原色的染料，配成第二级及第三级的色调。到十六世纪，东方出产的地毯已呈现出绚丽多彩的颜色和花样。

从上古直至十九世纪中叶所用的染料大多数来源于植物。许多染料对纤维没有强烈的直接上色作用，而需用铝、铜、铁等金属盐溶液处理。1850年用铬盐水溶液处理，在染色过程中沉淀于纤维上的金属媒染剂与染料反应，生成不溶于水的复合物，这种染色技术称为媒染，其颜色取决于媒染剂。如今仍应用的苏木（Logwood）产自南美洲，由它浸出的浸出物名为苏木精（Haematein），和重铬酸钾一起媒染得黑色。天然靛蓝原以化学的结合状态（靛蓝配糖体）存在于木蓝属和菘蓝属植物内，经过长时间的发酵过程，才变成靛蓝染料，可对棉和毛直接上色。天然染料染色比不上合成染料那么鲜艳，自从十九世纪中叶合成染料创始以来，它们逐渐失去其重要性。

自从1856年W.H.Perkin发现苯胺紫（Mauve）以来，开创了合成染料的新纪元。在

1858年P. Griess合成重氮盐的基础上, 于1864年发现了偶氮染料, 为染料品种中最大的类别。1884年, P. Boettiger合成了第一个染棉的直接染料——刚果红, 对纤维素纤维完全可染, 毋需媒染剂。在此之前, 1860年, Calvert研制了酸性染料; 在此基础上, 1889年Lauth、Krekeler合成了酸性媒染染料。在偶氮染料系统中, 不溶性偶氮染料始于1912年, 为Laska Zitscher所首创。在还原染料系统内, 1883年A. Von Baeyer决定了靛蓝的结构, 继而在1901年R. Bohn合成了第一个还原染料——还原蓝RSN。分散染料出现于1923年, 是Br. Celanese第一个得到, 当时是供醋酸纤维染色的, 在化学结构上与现在用于聚酯纤维的分散染料相似。1927年H. Diesbach发现酞菁染料结构以后, 1935年Linstead合成了一系列酞菁染料, 翠蓝和翠绿的独特且鲜艳的色泽, 使酞菁在所有染料中处于特殊的地位。1940年I. G. 公司首创了荧光增白剂。1956年刚好是W. H. Perkin发明合成染料一百周年的时候, I. Rattee和W. E. Stephen合成了第一个与纤维共价结合的活性染料。以后的染料发展更是日新月异。

从1856年至今130多年内, 各国生产了各种不同染料、颜料品种约七千余种, 其中各国经常生产的品种也在二千种左右, 分别满足纺织、塑料、油墨、涂料、橡胶、造纸等工业部门的不同需要。这七千余种染料和颜料, 记载于《染料索引》(Colour Index, 缩写为C.I.), 它是一部国际性的染料、颜料品种汇编, 将各主要染料厂生产的商品, 分别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、合成方法, 还列出它们的结构式(有些产品的结构式因生产厂未曾公布, 而没有列出), 并附有相同结构的各种商品名称对照表。

染料主要用于纺织纤维的染色和印花。由于各种纤维材料的结构和性质不同, 染色时需要的染料也不同。适用于各种纤维染色常用的染料如表1-1。

表1-1 各种纤维常用的染料

染料 纤维	还原	分散	活性	阳离子	中性	酸性	直接	硫化	冰染	可溶性 还原	缩聚
棉	○		○				○	○	○	○	○
毛			○		○	○	○			○	
丝			○		○	○	○			○	
粘 纤	○		○				○	○		○	
涤纶		○									○
维纶	○				○		○	○		○	○
腈纶		○									
锦纶		○	○	○	○	○					
电氧化铝					○	○	○				

注 ○为适用于该纤维染色的染料。

在实际使用中, 单一纤维的纺织品, 可用单一类别的染料染色。混纺或交织织物则根据不同的要求来选择染料。混纺织物染单色时, 要用不同类别的染料分别染不同性质的纤维, 所得的颜色和牢度要求一致; 交织物染双色时(如闪光织物), 则需用不同类别的染料, 分别染不同性质的纤维, 而且染色时不同类别染料间不能相互干扰。

第二节 染料的分类

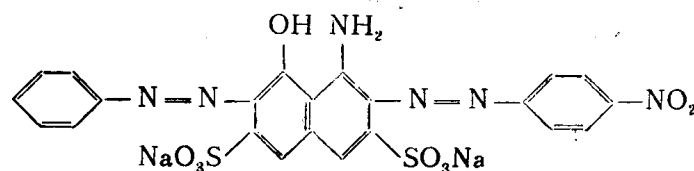
染料的分类主要有两种方法：一种是化学分类法，是按照染料的化学结构来分，适用于对染料分子结构和染料合成的研究；另一种是应用分类法，是按照染料的使用方法和使用范围来分，适用于染料应用性能的研究。由于染料的性能往往与染料的分子结构有关，因此这两种分类法不能截然分开。

一、按化学结构分类

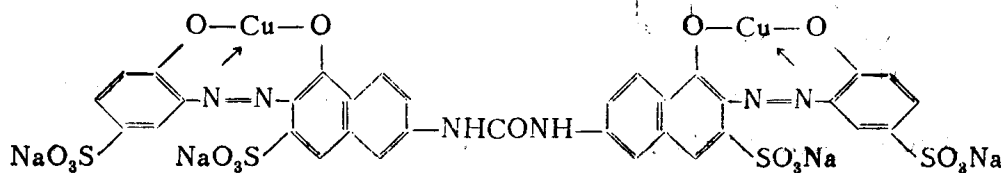
这种分类，主要根据染料分子中相同的基本化学结构或共同的基团，以及染料共同的合成方法和性质。现将染料的主要化学结构分类介绍如下。

(一) 偶氮染料

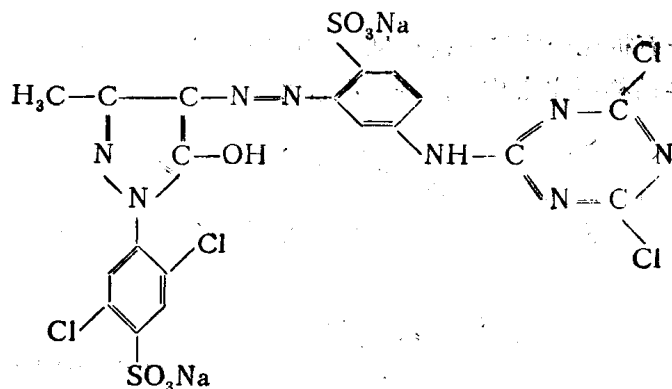
在分子中含有偶氮基的染料统称为偶氮染料。有单偶氮、双偶氮和多偶氮染料。这是整个染料中品种最多的一类，约占全部染料的50%左右，包括酸性、媒染、活性、中性、阳离子、分散染料等，在《染料索引》中列入的已超过二千个品种。从黄色到黑色各色品种俱全，而以黄、橙、红、蓝色品种最多。例如：



酸性蓝黑10B(C.I.酸性黑1; C.I.20470)



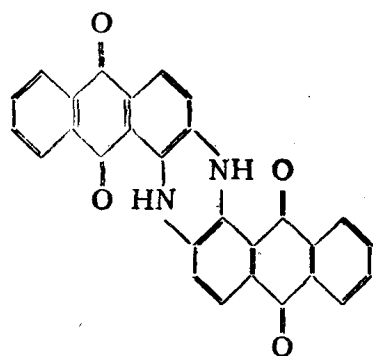
直接耐晒紫2RLL (C.I.直接紫83; C.I.29225)



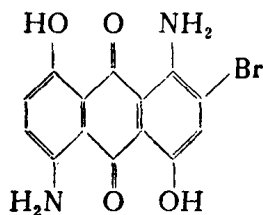
活性嫩黄X-6G (C.I.活性黄1; C.I.18971)

(二) 蒽醌染料

这是数量上仅次于偶氮染料的一类很重要的染料，它们都含有蒽醌结构或多环酮结构，包括还原、分散、酸性、酸性媒染、阳离子等染料。它们都含有蒽醌结构。例如：



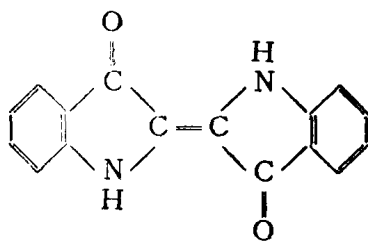
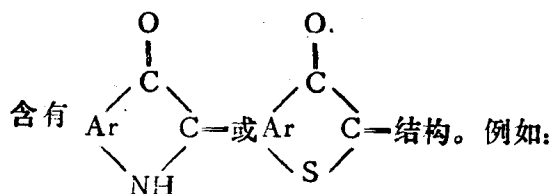
还原蓝RSN (C.I. 还原蓝4; C.I. 69300)



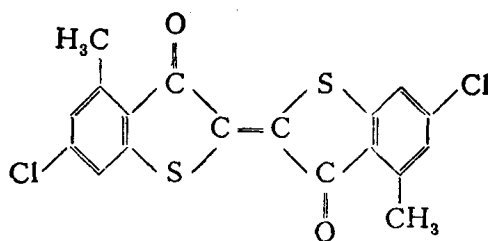
分散蓝2BLN (C.I. 分散蓝56; C.I. 68285)

(三) 靛族染料

指靛蓝及其衍生物以及具有类似结构的染料。包括靛蓝和硫靛结构的染料。



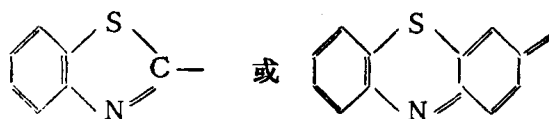
靛蓝 (C.I. 还原蓝1; C.I. 73000)



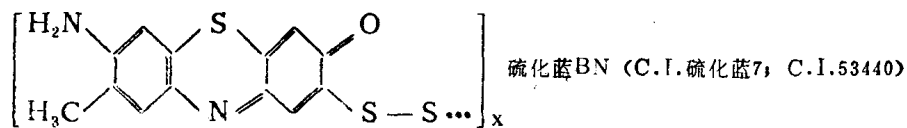
还原艳桃红R (C.I. 还原红1; C.I. 73360)

(四) 硫化染料

硫化染料是某些有机化合物与多硫化钠或硫磺经过焙烘或熬煮的产物，具有比较复杂的含硫结构，分子具体结构不完全清楚，分子中含有



等结构。例如:

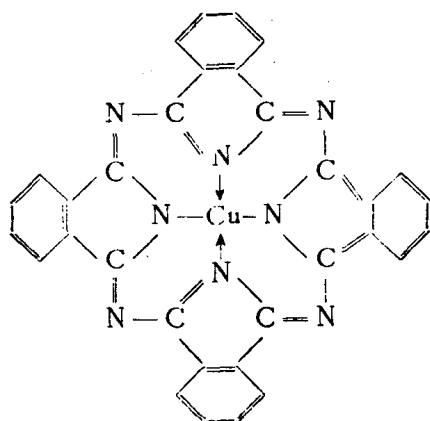


硫化蓝BN (C.I. 硫化蓝7; C.I. 53440)

硫化染料中黑色和蓝色品种占很大比例。

(五) 酞菁染料

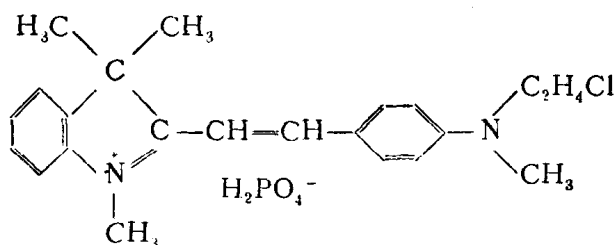
分子中含有四氮卟吩的结构，这类染料色泽鲜艳，主要是翠蓝和翠绿两个品种。



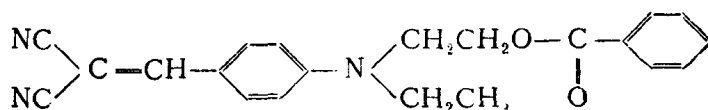
铜酞菁 (C.I. 颜料蓝15; C.I. 74160)

(六) 次甲基染料 (青染料)

该染料称多甲川或杂氮甲川染料, 结构特点是分子中含有次甲基($-\text{CH}-$)_n。它们的品种主要为阳离子染料, 也有少数分散染料。例如:



阳离子桃红FG (C.I. 碱性红13)

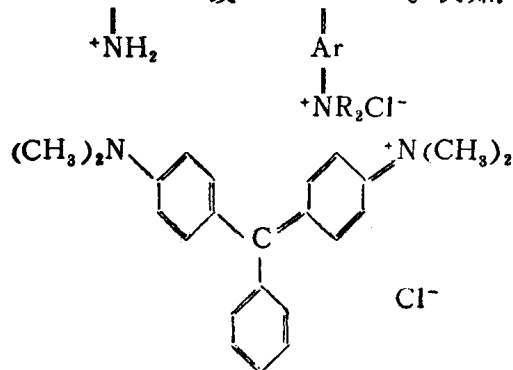


分散黄6GL (C.I. 分散黄90)

(七) 三芳基甲烷染料

三芳基甲烷染料是问世较早的染料, 就品种而言, 在染料生产中占第三位, 包括碱性、酸性、溶剂染料等类的红、紫、蓝、绿等色谱的品种, 它们以色泽浓艳著称。

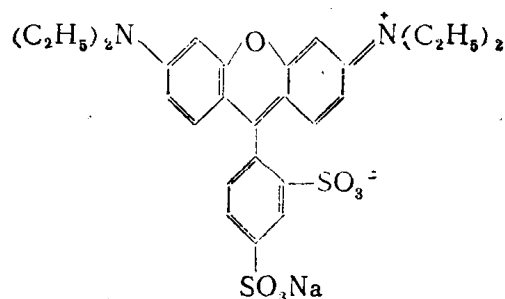
分子中含有 $\text{Ar}-\text{C}-\text{Ar}$ 或 $\text{Ar}-\text{C}-\text{Ar}$ 。例如:



碱性品绿 (C.I. 碱性绿4; C.I. 42000)

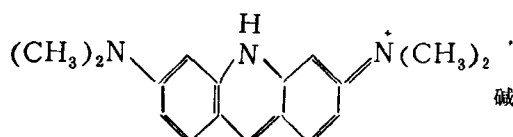
(八) 含有杂环结构的染料

1. 咕吨染料 这是一类以咕吨结构为基础而在氧原子间位有羟基或氨基的染料。这类结构的染料色泽鲜艳而有荧光，包括一些红色的碱性、酸性和溶剂染料，例如：



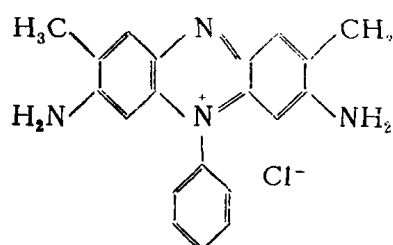
酸性桃红B (C.I.酸性红52; C.I.45100)

2. 吡啶染料 这是一类以吡啶结构为基础而构成的染料。这类染料的品种是一些黄、橙、红、棕色碱性和溶剂染料。例如：



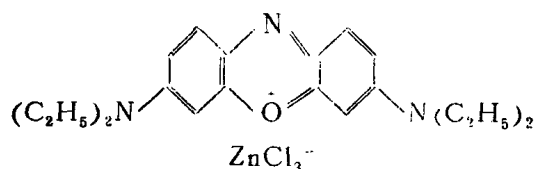
碱性橙R (C.I.碱性橙14; C.I.46005)

3. 吡嗪染料 这类染料以吩嗪（二氮蒽）结构为基础而构成的染料。最早生产的合成染料，就是具有吡嗪结构的染料，有橙、红、紫、蓝色的碱性、酸性染料和蓝色、黑色溶剂染料，广泛应用于油墨和油蜡的着色。例如：



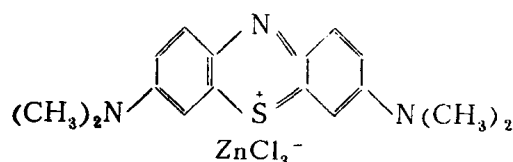
碱性桃红T (C.I.碱性红2; C.I.50240)

4. 恶嗪染料 这是以吩恶嗪（氧氮蒽）结构为基础而构成的染料。这类结构的产品主要为鲜艳的紫色、蓝色，包括碱性、直接、酸性媒染等各类染料。例如：



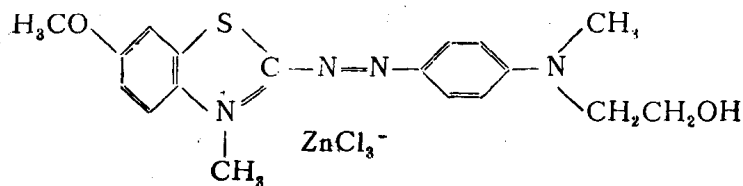
阳离子翠蓝GB (C.I.碱性蓝3; C.I.51004)

5. 噻嗪染料 以吩噻嗪（硫氮蒽）结构为基础的染料。它们品种不多，为色泽鲜艳的蓝色、绿色碱性溶剂染料。例如：

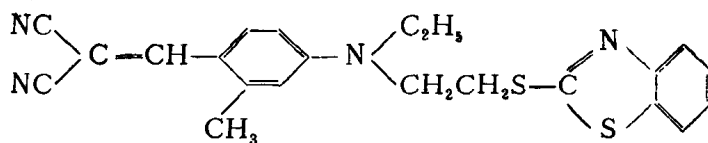


碱性湖蓝BB (C.I.碱性蓝9; C.I.52015)

6. 噻唑染料 以苯并噻唑结构为主体的染料。它们品种不多，为黄色的碱性、直接、分散染料。例如：



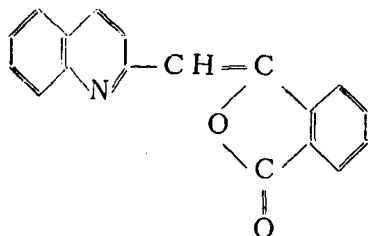
阳离子蓝X-GRRL (C.I.碱性蓝41; C.I.11154)



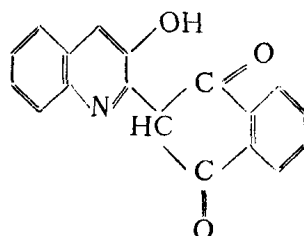
分散黄6GSP (C.I.分散黄118)

噻唑结构也存在于某些蒽醌、多甲川染料的分子中。

7. 噻唑染料 这类结构的染料为黄色品种的溶剂、分散和酸性染料。

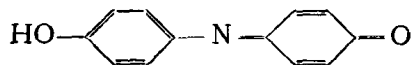


溶剂黄 (C.I.溶剂黄33)

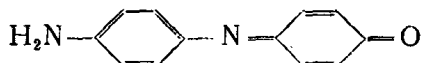


分散艳黄3GE (C.I.分散黄54; C.I.47020)

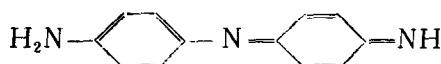
8. N-苯基-对醌亚胺染料 它们是醌亚胺、醌二亚胺的N-取代衍生物。例如：



N-苯酚-对-醌亚胺

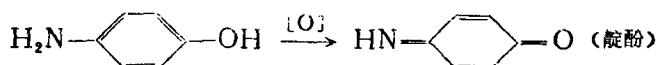
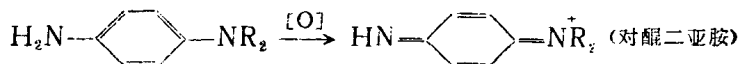


N-苯胺-对-醌亚胺



N-苯胺-对-醌二亚胺

这一类结构的染料本身在纺织物染色加工中没有什么价值，但某些对苯二胺，可以用作彩色胶片的彩色显色剂，胶片曝光后，彩色显色剂被活化的AgBr*氧化成醌二亚胺，后者和胶片中的各种成色剂反应，分别生成黄色、品红色和青色染料。例如：N,N-二烷基对苯二胺或对氨基苯酚很容易氧化而形成对醌二亚胺或醌酚。



通常使用N,N-二乙基对苯二胺作为彩色显色剂，光活化后的AgBr*作为氧化剂，使它氧