

硫化染料的生产与检验

上海人民出版社

硫化染料的生产与检验

方勤胜 孙纬才

上海人民出版社

内 容 提 要

本书比较详细地介绍了国内**硫化染料**（包括一般硫化染料、硫化还原染料、酞菁硫化染料和水溶性硫化染料）和有关中间体的生产工艺和检验方法，着重叙述了工艺原理、操作步骤、原料与成品的检验以及生产过程中的中间控制分析，对于三废综合利用，也专章予以论述。本书可供从事染料方面工作的工厂、科研单位的工人、技术人员以及大专院校有关专业的师生参考。

硫化染料的生产与检验

方勤胜 孙纬才

上海人民出版社出版

（上海绍兴路5号）

新华书店上海发行所发行 上海商务印刷厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 14 字数 308,000

1975年9月第1版 1975年9月第1次印刷

统一书号：15171·160 定价：0.85元

毛主席语录

列宁为什么说对资产阶级专政，这个问题要搞清楚。这个问题不搞清楚，就会变修正主义。要使全国知道。

抓革命，促生产，促工作，促战备。

在生产斗争和科学实验范围内，人类总是不断发展的，自然界也总是不断发展的，永远不会停止在一个水平上。因此，人类总得不断地总结经验，有所发现，有所发明，有所创造，有所前进。

前 言

我国染料工业自解放以来，特别是无产阶级文化大革命以来，在伟大领袖毛主席关于“独立自主，自力更生”的方针指引下，和其他工业一样，得到了蓬勃发展。

硫化染料由于成本较低、染色方便、不易褪色，长期以来深受国内广大劳动人民的欢迎，并有一定数量的出口，其产量在各类染料中占首位。无产阶级文化大革命以来，硫化染料的生产又有新的发展。近年来全国各地交流硫化染料生产经验的活动日益频繁。为了进一步交流经验，我们在厂党组织支持下，在广大工人和技术人员的热情帮助下，编写了此书，以供染料厂的工人、生产管理人员、技术人员、检验人员及有关专业人员参考。

本书内容主要来自上海有关染料厂的生产实践，也参照一些兄弟厂的生产经验和有关资料编写而成。由于我们的政治和业务水平不高，错误之处，希望同志们批评指出，以便改正。

方勤胜 孙纬才

目 录

第一章 我国硫化染料工业的发展	1
第二章 硫化染料简介	3
第一节 性能及用途	3
第二节 硫化反应机理及染料的基本结构	5
第三节 硫化方法	14
第三章 部分染料中间体的生产	22
第一节 对亚硝基苯酚	22
第二节 对氨基苯酚	27
第三节 2, 4-二硝基氯化苯	36
第四节 2, 4-二氨基甲苯	41
第五节 混合克利夫酸	45
第六节 苯基周位酸	55
第四章 一般硫化染料的生产	60
第一节 硫化黑	60
第二节 硫化蓝 BN 及 BRN	74
第三节 硫化深蓝 3R	85
第四节 硫化蓝 CV 及 3G	93
第五节 硫化新蓝 BBF'	101
第六节 硫化艳绿 GB	109
第七节 硫化红棕 B3R	116
第八节 硫化黄棕 5G 及 6G	126
第九节 硫化淡黄 GC	132
第十节 硫化嫩黄 G	135
第十一节 硫化黑棕 G	137

第十二节 硫化棕 A	139
第五章 硫化还原染料的生产	143
第一节 硫化还原黑 CLN	143
第二节 硫化还原蓝 RNX	152
第三节 硫化还原草绿 G	162
第六章 酞菁硫化染料的生产——硫化亮绿	167
第七章 水溶性硫化染料的生产——水溶性硫化黑 及水溶性硫化蓝	171
第八章 综合利用	175
第一节 硫化氢的回收	175
第二节 从泥煤制造硫化黑棕	184
第九章 检验方法通论	189
第一节 原料及成品的抽样	189
第二节 灰份的测定	190
第三节 水份的测定	192
第四节 比重的测定	197
第五节 凝固点及熔点的测定	200
第六节 沸点的测定	215
第七节 中和法	218
第八节 碘量法	223
第九节 重氮法	226
第十节 偶合法	231
第十章 原料的检验	238
第一节 酸类	238
一、盐酸(238) 二、硫酸(241) 三、硝酸(245)	
四、混酸(硝酸、硫酸)(248) 五、氯磺酸(249)	
第二节 碱类及盐类	251
一、氢氧化钠(251) 二、氨水(255) 三、碳酸	
钠(纯碱)(256) 四、碳酸氢钠(258) 五、硫化钠	

(260) 六、亚硫酸钠(266) 七、亚硫酸氢钠(267)	
八、焦亚硫酸钠(269) 九、次硫酸氢钠甲醛(雕白块)(270) 十、次氯酸钠(271) 十一、亚硝酸钠(273) 十二、高锰酸钾(278) 十三、碳酸钙(278)	
十四、硫酸铜(279) 十五、无水硫酸钠(元明粉)(280)	
第三节 硫磺	283
第四节 苯系	287
一、对硝基甲苯(287) 二、氯化苯(287) 三、2,4-二硝基氯化苯(288) 四、对硝基苯酚(292)	
五、对亚硝基苯酚(294) 六、2,4-二硝基苯酚(298)	
七、苯酚(299) 八、对氨基苯酚(300) 九、联苯胺(301) 十、二苯胺(303) 十一、邻甲苯胺(306)	
十二、2,4-二氨基甲苯(307)	
第五节 萘系	310
一、精萘(310) 二、2-萘酚(312) 三、混合克利夫酸(314) 四、苯基周位酸(316) 五、周位酸(318)	
第六节 蒽系及杂环系	320
一、精蒽(320) 二、咔唑(326) 三、铜酞菁(331)	
第七节 其他有机原料	332
一、甲酸(332) 二、硫脲(335) 三、葡萄糖(335)	
第十一章 生产过程中的中间控制分析	337
第一节 部分中间体生产的中间控制分析	337
一、生产对亚硝基苯酚用的亚硝酸钠溶液的分析(337)	
二、生产对氨基苯酚用的重亚硫酸钠溶液的分析(337)	
三、生产混合氨基萘磺酸(混合克利夫酸)时的中间控制分析(338)	
第二节 生产染料时的中间控制分析	348
一、硫化钠溶液的分析(348) 二、多硫化钠溶液的分析(351)	
三、混合氨基萘磺酸溶液的分析	

(363) 四、对氨基苯酚溶液的分析(364) 五、苯基周位酸溶液的分析(364) 六、硫化蓝缩合锅中邻甲苯胺硫酸盐的分析(364)	
第三节 某些反应终点的测定	365
一、在硫化黑生产中制取 2, 4-二硝基苯酚时, 2, 4-二硝基氯化苯水解终点的测定(365) 二、制取硫化深蓝色基 (2, 4-二硝基-4'-羟基二苯胺)时的缩合终点测定(367) 三、硫化蓝 BRN 加硫反应过程中熬煮液的分析(368) 四、生产硫化亮绿时铜酞菁氯磺化物料的分析(372)	
第四节 染料色基的分析	373
一、硫化深蓝色基 (2, 4-二硝基-4'-羟基二苯胺)(373) 二、硫化还原蓝色基(吡啶隐色基)(374) 三、硫化蓝色基(375)	
第十二章 染料的质量检验	378
第一节 染色检验	378
第二节 染色牢度及测试方法	383
第三节 染料中含水量的测定	391
第四节 染料粒子细度的测定	391
第五节 染料在硫化钠溶液中不溶解杂质的测定	391
第六节 染料中游离硫磺的测定	392
第十三章 综合利用的分析	396
第一节 硫化氢气体的分析	396
第二节 硫化氢吸收液的分析	404
第三节 滤水的分析	408
第四节 中和废水的分析	408
第五节 工厂污水的分析	409
附录一 标准溶液、一般溶液的配制	414
附录二 指示剂的配制	429
附录三 硫化及硫化还原染料的应用概要	432

我国硫化染料工业的发展

劳动人民应用染料有着悠久的历史，开始所用的全部是天然染料，是一些有色的天然矿石或从植物和动物里面提取出来的各种有色色素。以后才逐步发展合成染料。

我国是世界上最早应用染色技术的国家，劳动人民很早就应用染料对织物进行染色，当然所用染料也是天然染料。我国合成染料工业是从硫化染料开始的。1932年以后，在上海、重庆等地先后有几个小型的染料工厂生产硫化染料。但由于国民党反动统治和帝国主义的经济侵略，使当时的国内工业奄奄一息。仅有的几个小型染料工厂，也只能依靠一些进口的二硝基氯化苯，加工生产小量的硫化黑染料。

解放后，在伟大领袖毛主席和中国共产党的英明领导下，我国硫化染料（主要指一般硫化染料、硫化还原染料，也包括水溶性硫化染料、酞菁硫化染料）的工业生产，和其他工业一样，从无到有，从小到大，得到了飞跃的发展，速度之快，是任何资本主义国家所无法比拟的。产品品种不断增加，除生产多种一般硫化染料以外，还生产了多种染色坚牢度较好的硫化还原染料。特别是无产阶级文化大革命以来，广大工人和革命技术人员狠批了刘少奇、林彪所散布的“爬行主义”、“洋奴哲学”，破除迷信，解放思想，在生产、应用和科研单位三结合的努力下，试制成功了防脆硫化黑产品，并已大量投入生产，基本上解决了长期来硫化黑脆布的老大难问题。色泽鲜艳度较好的新品种硫化亮绿也投入了生产，为硫化染料增

加了新的色谱。为了满足粘胶纤维原浆着色工艺的需要，还生产了几种水溶性硫化染料，为粘胶纤维染色提供了色泽坚牢、成本较低的新产品。

多年来，硫化染料工业的群众性技术革新和技术革命运动，也正在蓬勃开展。无论在提高产品质量、革新工艺、节约代用以及降低原材料消耗等方面，都取得了显著的成绩。同时，为了战胜三废，大搞综合利用，为改善城市环境卫生和劳动条件、保证人民身体健康、充分利用社会资源、支援农业生产作出了贡献；并为国家节约和创造了大量宝贵财富，使硫化染料生产面貌焕然一新。

近年来全国各地遵循伟大领袖毛主席关于“备战、备荒、为人民”的教导，大力发展地方工业，从而使染料工业生产也获得了迅速的发展。由于硫化染料具有制造简单、成本较低、使用方便、不易褪色等特点，群众欢迎，上马容易。所以小型硫化染料的生产工厂，犹如雨后春笋，遍地开花，其产量占染料产量的第一位，不仅能基本自给，很多品种且有出口，为满足广大人民生活需要，发展对外贸易作出一定贡献。

硫化染料虽属一般性染料品种，但由于我国人口众多，染料需要量很大；目前还原染料等的生产，虽有了迅速发展，但产量还远不能满足广大劳动人民的生活需要。因此，在发展还原染料等生产的同时，硫化染料的生产，在相当长的时期内，还将起着极其重要的积极作用。

硫化染料简介

硫化染料原仅指有机化合物与硫磺或多硫化钠共同加热,产生硫化反应所制得,又须用硫化钠溶液溶解,使其还原成隐色体后,才能进行染色的一类含硫染料。但现对一切有机化合物经硫化制得的含硫染料包括上述的硫化染料、硫化还原染料、水溶性硫化染料以及酞菁硫化染料也统称为硫化染料。为了便于区别,本书特用硫化性染料这一名称作为一切经硫化制得的含硫染料的统称,下文中提到硫化染料或一般硫化染料时,如不经说明仍专指须用硫化钠溶液还原后染色的含硫染料。

硫化性染料中硫化染料和硫化还原染料是两类比较重要的染料,均适用于机器卷染、轧染及手工染色。这两类染料虽使用方法不同(硫化还原染料则需用保险粉、烧碱溶液还原成隐色体后,进行染色),但制造方法、结构和性质颇为接近。下面主要对它们的性能、用途、硫化反应机理和硫化方法加以介绍。

第一节 性能及用途

硫化性染料是我国目前使用最广泛的一类大众化染料。我们日常使用最多的黑色、藏青色、蓝色、墨绿色、咖啡色等朴素的深色棉布及针织品,大都是用硫化性染料染成的。这类染料的用途很广,除了主要用于棉、麻、粘胶、人造丝等的染色以外,还适用于维纶纤维的染色。如果制成水溶性硫化染料后,又可用于粘胶纤维的原浆着色。

硫化性染料的外形,除极少数呈膏状外,一般都是深色的均匀粉末。不能直接溶解于水。但是有的硫化性染料,由于在制造过程中氢硫基氧化不充分,以及染料中存在碱或硫化钠,因此会产生部分染料溶解于水的情况,如硫化黑染料等。

硫化性染料既无一定的结晶形态,又无物理常数可以进行比较,很难用一般化学方法进行提纯和分析。因此硫化性染料确切的分子结构,至今尚不完全清楚。它们仅是性质相似而硫化程度不同的各种产物的混合物。尽管在生产时选用较纯的原料和中间体,并严格控制硫化的温度、时间等反应条件,以及采用重新脱硫的工艺,所制得的染料中仍或多或少地含有一定量的游离态硫;且不可避免地夹杂着大量副产物,如硫代硫酸钠及其他无机盐类。在商品染料中,还人为地加入部分元明粉、纯碱等填充剂,以调整染料的强度,使符合染料的标准品规格。

硫化性染料如长时间暴露于空气中,特别是在高温潮湿的环境下,易被空气氧化变质,影响染料的上染率及色泽。因此贮存时宜将容器密闭,放置阴凉干燥处,以免变质造成浪费。

硫化性染料在应用中,由于调整色泽的需要,常用数种染色性能相近的染料进行拼色使用。这类染料在还原后染色时,纤维上吸着的染料隐色体,经过空气或其他氧化剂氧化后,染料仍能恢复其原有不溶于水的性质,而固着于纤维上,显出它固有的颜色。因此它们的染色坚牢度如水洗、日晒、汗渍等一般均甚良好,其中硫化还原染料染色坚牢度特别好。

硫化性染料的生产工艺也比较简单,生产设备的要求又不高,且原料及中间体国内基本上均能自给,是产量大、投资少、成本低染料品种;也是价廉、优质、使用方便的大众化染料,因此有利于全国各地普及生产。但这种染料用在合成纤维

染色方面还比较少;另外,也存在一定的缺点,例如:①色谱不全,尚缺乏红色及青莲色;②颜色不够鲜艳,只能染比较朴素的深色织物;③用漂白粉漂洗极易褪色,氯漂牢牢度也比较差。这些缺点还有待于今后进一步研究和改进。

第二节 硫化反应机理及染料的基本结构

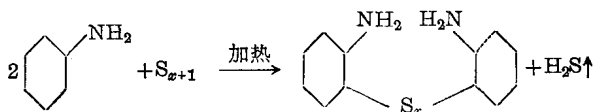
硫化性染料是由有机化合物(主要是芳香族化合物,如芳香胺、酚)经硫化反应而制得的产物。这里对芳香胺或酚与硫或多硫化钠共热时的硫化反应以及反应后所形成的基本结构,简单的加以介绍。

一、硫化反应

当芳香胺或酚与硫共同加热进行硫化反应时,硫主要代入具有反应力的 NH_2 或 OH 基的邻位。

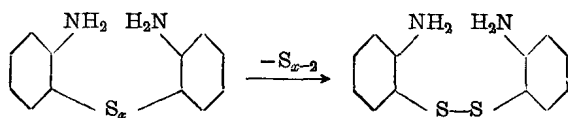
(一) 苯胺的硫化反应

苯胺与过量的硫共同加热时,首先形成邻,邻'二氨基多硫化二苯,同时放出硫化氢气体。

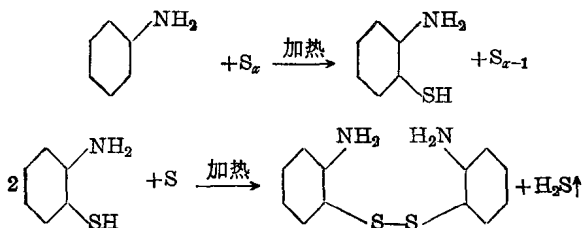


生成物多硫键 S_x 的原子数一般为 $3 \sim 5$ 。但它很不稳定,容易分解为邻,邻'二氨基二硫化二苯。

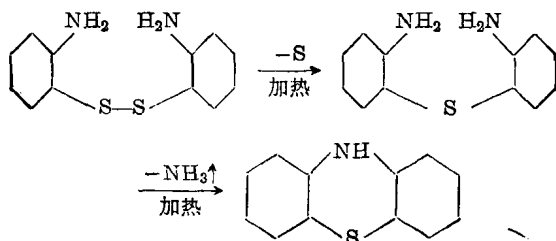
注: 苯环 、萘环  本书均用 、 表示。



这种二硫链状化合物,也可能由苯胺硫化,先形成邻氢硫基苯胺,然后继续硫化而得。

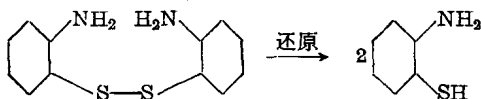


再继续加热,则发生缩合作用,生成硫氮苯环。



这种硫氮苯环是硫化性染料结构中的一种主要组成部分。

同时邻,邻'二氨基二硫化二苯也可能发生分裂作用,产生邻氢硫基苯胺。



如果在芳香胺与硫的共热反应物中混有氧化铅,则硫容易进入氨基的对位。

$$\begin{array}{c}
 \text{H}_3\text{C} \\
 | \\
 \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2 \\
 | \\
 \text{H}_2\text{N}
 \end{array}
 +
 \begin{array}{c}
 \text{CH}_3 \\
 | \\
 \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2 \\
 | \\
 \text{H}_2\text{N}
 \end{array}
 \xrightarrow[\text{加热}(-\text{H}_2\text{S})]{+\text{S}_x}
 \begin{array}{c}
 \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\
 | \quad \quad | \\
 \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2 \text{---} \text{S}_x \text{---} \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2 \\
 | \quad \quad | \\
 \text{H}_2\text{N} \quad \text{H}_2\text{N}
 \end{array}
 \xrightarrow{-\text{S}_{x-2}}
 \begin{array}{c}
 \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\
 | \quad \quad | \\
 \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2 \text{---} \text{S} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2 \\
 | \quad \quad | \\
 \text{H}_2\text{N} \quad \text{H}_2\text{N}
 \end{array}$$

形成硫氮茂环的氮原子及碳原子，虽然有时属于不同物质的分子，然而加硫熔融的结果，仍生成环状化合物。例如，将二分子的去氢硫化二对甲苯胺、一分子的联苯胺与硫磺共同加热时，则生成黄色硫化染料。其结构大致如下：

