

染料化學及工藝學

(下 册)

大連工學院

1961

目

錄

(下 册)

第八章 靛族染料

- § 8—1. 植物靛藍..... (242)
- § 8—2. 靛藍的結構和一般性質..... (243)
- § 8—3. 靛藍的合成..... (245)
- § 8—4. 靛藍的衍生物..... (250)
- § 8—5. 硫靛和它的衍生物..... (254)
- § 8—6. 不对称靛族染料..... (259)
- § 8—7. 溶靛素..... (265)

第九章 多環還原染料

- 概 述..... (268)
- § 9—1. 性質和应用..... (268)
- § 9—2. 蔥醌的還原產物..... (269)
- 還原標準藍及其衍生物染料..... (270)
- § 9—3. 還原標準藍..... (272)
- § 9—4. 還原標準藍的鹵素衍生物染料..... (279)
- 苯繞蔥醌衍生物染料..... (283)
- § 9—5. 紫蔥醌及其衍生物..... (283)
- § 9—6. 異紫蔥醌衍生物..... (291)
- § 9—7. 二苯駢芘醌衍生物..... (293)
- 氮蔥醌衍生物染料..... (295)
- § 9—8. 氮蔥醌衍生物染料的制备方法..... (296)
- 酰氨基蔥醌染料..... (299)
- § 9—9. 苯甲酰氨基蔥醌染料..... (300)
- § 9—10. 二元酸的酰基衍生物..... (302)
- § 9—11. 其他酰氨基衍生物..... (304)

蒽醌亞胺染料.....	(305)
§ 9—12. 蒽醌亞胺衍生物.....	(305)
§ 9—13. 吡啶衍生物.....	(307)
蒽縮蒽酮衍生物染料.....	(311)
§ 9—14. 蒽縮蒽酮.....	(311)
§ 9—15. 蒽縮蒽酮鹵素衍生物.....	(314)
其他多环还原染料.....	(315)
§ 9—16. 1,4-萘醌衍生物.....	(316)
§ 9—17. 萘四羧酸衍生物.....	(317)
§ 9—18. 蒽醌二氮茂、氧氮茂和硫氮茂衍生物.....	(319)
溶 蒽 素.....	(322)
§ 9—19. 溶蒽素的制备.....	(322)

第十章 酞菁染料

§ 10—1. 酞菁的性質和結構.....	(326)
§ 10—2. 顏料酞菁天藍的合成.....	(327)
§ 10—3. 顏料酞菁天藍衍生物染料.....	(329)
§ 10—4. 顏料酞菁在纖維上的形成.....	(336)

第十一章 活性染料

§ 11—1. 活性染料的發現及其發展.....	(340)
§ 11—2. 与纖維生成酯鍵的活性染料.....	(344)
§ 11—3. 帶活潑氮原子的芳香族和雜环衍生物.....	(348)
概 述.....	(348)
染料的合成.....	(352)
氮原子活潑性的影响.....	(359)
§ 11—4. 与纖維生成醚鍵的活性染料.....	(362)
概 述.....	(362)
含乙酰氨基的活性染料.....	(363)
含 β -硫酸酯乙基氨基的活性染料.....	(368)
§ 11—5. 有关活性染料結構和性能的几个問題.....	(369)
母体染料必要条件.....	(369)
活性基的選擇.....	(372)
引入活性基对染料染色性能的影响.....	(373)

活性基的引入对染料色光的影响..... (373)

活性基团、染料結構和耐湿处理坚牢度的关系..... (376)

§ 11—6. 活性染料在合成和应用中的問題..... (378)

深色和耐湿处理坚牢度..... (378)

上色率和水溶性問題..... (379)

固着和水解問題..... (380)

第十二章 芳甲烷染料

三芳甲烷染料..... (382)

§ 12—1. 三芳甲烷染料概述..... (382)

§ 12—2. 二氨基三芳甲烷染料..... (384)

§ 12—3. 三氨基三芳甲烷染料..... (390)

§ 12—4. 法那尔色淀..... (396)

§ 12—5. 羟基三芳甲烷染料..... (398)

§ 12—6. 酚酞系..... (400)

二芳甲烷染料..... (401)

§ 12—7. 碱性淡黄..... (401)

氧蒽染料..... (403)

§ 12—8. 羟基氧蒽染料..... (403)

§ 12—9. 氨基氧蒽染料..... (406)

氮蒽染料..... (408)

§ 12—10. 氨基氮蒽染料..... (409)

第十三章 硝基及亞硝基染料

硝基染料..... (411)

§ 13—1. 一般結構和性質..... (411)

§ 13—2. 硝基酚染料..... (413)

§ 13—3. 硝基胺染料..... (415)

亞硝基染料..... (417)

§ 13—4. 一般結構和性質..... (417)

§ 13—5. 苯色染料..... (418)

§ 13—6. 萘系染料..... (419)

第十四章 菁類染料

§ 14—1. 菁类染料概述..... (422)

(4)

- § 14—2. 从菁类染料..... (424)
- § 14—3. 本菁类染料..... (424)
- § 14—4. 破菁类染料..... (427)
- § 14—5. 多菁染类料..... (431)
- § 14—6. 菁类染料最高吸收的规律..... (433)

第十五章 染料生产中的废水处理

- § 15—1. 废水处理的意義..... (435)
- § 15—2. 廢物回收和利用..... (436)
- § 15—3. 廢水化学处理..... (437)

第十六章 染料分子结构和堅牢性能基本概念

- 染料在纖維上的耐光性能..... (440)
- § 16—1. 影响染色纖維耐光性能的因素..... (440)
- § 16—2. 染料分子结构与耐光堅牢度..... (441)
- 偶氮染料..... (441)
- 多环还原染料..... (453)
- 蒽醌衍生物染料..... (456)
- 三芳甲烷染料及其他碱性染料..... (459)
- 硝基染料..... (460)
- § 16—3. 染料在纖維上受日光照射后的氧化退色机理..... (461)
- 染料结构与耐洗堅牢度..... (465)
- § 16—4. 染料分子量的增加..... (465)
- § 16—5. 在纖維上形成不溶性染料..... (470)
- § 16—6. 染料与纖維的化学鍵結合..... (472)
- 染料各种堅牢性能之間的关系..... (474)
- § 16—7. 耐洗堅牢度和均染性能..... (474)
- § 16—8. 耐光和耐洗..... (475)
- § 16—9. 耐洗和耐摩..... (478)

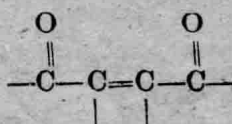
第八章 靛族染料

靛藍是中國古時最重要的染料。它是由某種植物里的一種組分加工製造而得到的藍色不溶性染料。用它染色的時候，要在鹼性液內先經還原溶解然後染色，染好後再在纖維上氧化，方能固着。手續雖然繁復，但是長期以來沒有能和靛藍的堅牢度相比的染料。十九世紀後期由於紡織工業的發展，要求供給大量堅牢的靛藍染料。這時單單依靠植物靛藍是滿足不了這個要求的。許多研究者對靛藍進行了研究。當時研究的目的是，不僅在於說明靛藍的結構，而且要找到合成靛藍的方法，作為合成靛藍的生產基礎。經多方研究終於找到了合成靛藍的方法，1897年後開始大量合成靛藍了。由於合成靛藍不但能保持色光一致，而且純度高，所以使它能很快地代替了植物靛藍。

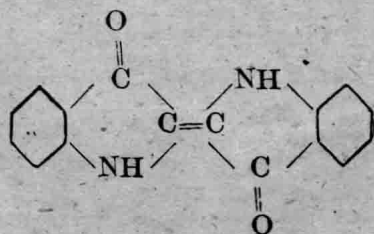
植物靛藍在中國有特殊的意義。這種染料在漢書內已有記載，這說明我國在漢朝以前就發現了靛藍的使用，是世界上最先使用植物靛藍國家之一。由於靛藍性能堅牢，色澤撲實，多少年來一直為我國人民所廣泛使用着。舊中國受帝國主義壓迫，帝國主義染料的傾售，又加當時腐朽的統治階級對植物靛藍的種植，不但不加保護，反而苛捐雜稅，在層層壓迫下，迫使我國植物靛藍全部放棄，解放前一直是帝國主義的染料市場。

合成靛藍生產後不久，又出現了鹵化靛藍、磺化靛藍。以後又有硫靛的製造，這是和靛藍有類似結構的紅色染料。更後有綠色的和黃色的染料都和靛藍有類似結構，而應用的方法也大體相同，這些染料組成現在的靛族染料。

靛族染料有共同的發色基團：

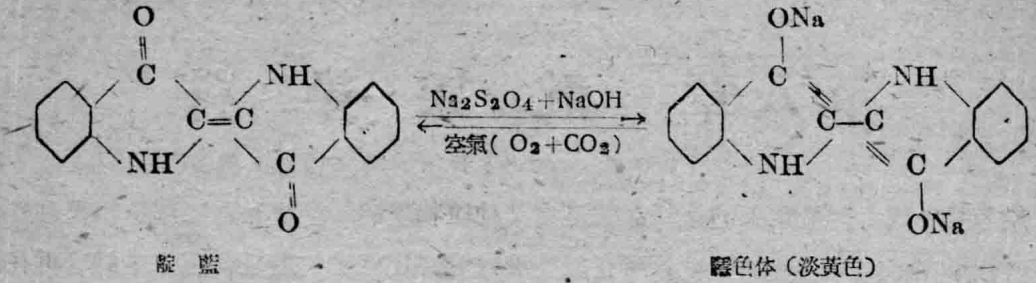


靛藍的結構式現在公認為下式：



使用靛藍染色時，用保險粉在鹼性液內先把它還原成隱色體，然後浸染棉布，取出軋干

后再經空气氧化，恢复藍色，如下式的变化，



由此可知靛族染料是一种还原染料。在这一族内的各类染料，一般都很坚固。

§8—1. 植 物 靛 藍

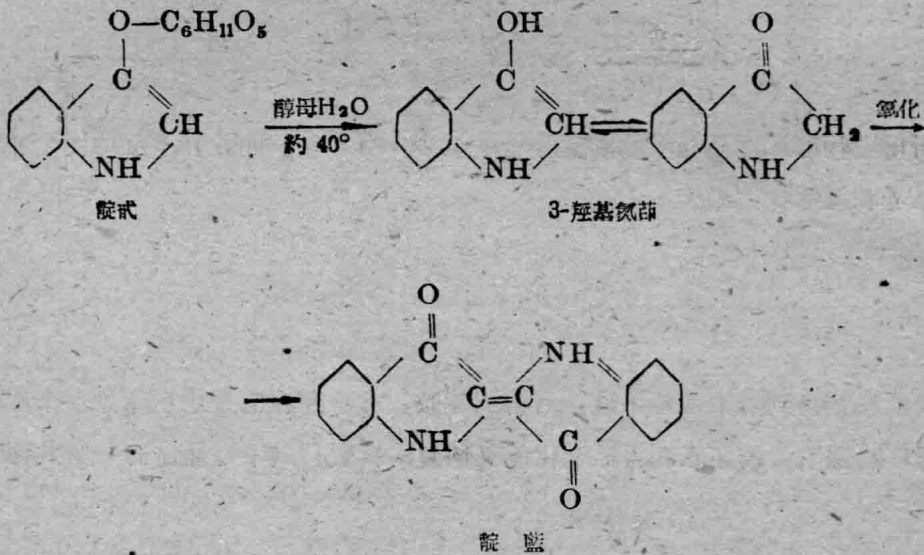
產生靛藍的植物很多(圖 8—1)，各种產靛植物都在四月下种，六月采叶，把綠叶采下，浸漬。在夏季日光下經 5—6 小时自行發酵，發出氫气、甲烷及二氧化碳等气体，这是由于纖維素和膠質所產生的，与靛藍本身无关。約經十几小时，撈去植物的叶脈，得到綠色溶液，溶液略呈酸性，用石灰使溶液中。然后将溶液向空中泼揚，使



圖 8—1 產靛植物一种——木蘭

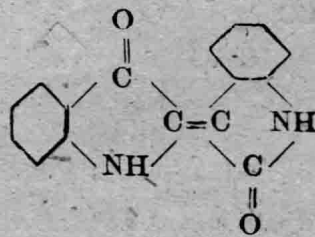
溶液在空气中逐渐进行氧化，得到不溶性的靛蓝，氧化完成后，静置，产物沉淀，倾去上层溶液，得到靛蓝的糊状物，内含靛蓝不到2%。染色时必须把棉布浸渍许多次，才能得到稍浓一些的颜色。

新鲜叶子中所含的有关成分是靛甙，经发酵水解后得到3-羟基氮杂茛，再经氧化即得靛蓝，可用结构式表示如下：



3-羟基氮杂茛是关键性的物质，在最近合成靛蓝的步骤中，也都是先合成3-羟基氮杂茛再氧化成靛蓝的。

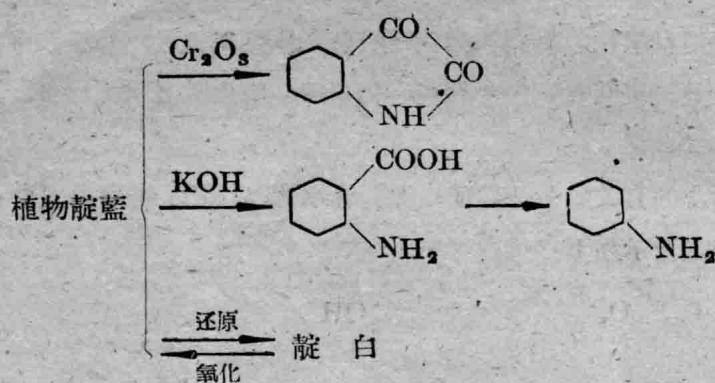
在植物靛蓝的组成中尚含有微量靛红素：



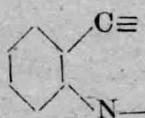
靛红素没有染色的价值，但也有人认为植物靛蓝稍带红光，反较合成靛蓝为美观，发酵度愈高，则产生的靛红素愈多。

§8-2. 靛蓝的结构和一般性质

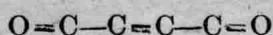
植物靛蓝经过不同化学处理，得到不同产物。若把植物靛蓝和苛性钾一起加热得到邻氨基苯甲酸。如果与苛性钾进行干馏便得到苯胺。若进行氧化便得到菘蓝，还原得到颜色变浅的靛白，在空气中又能恢复原色；



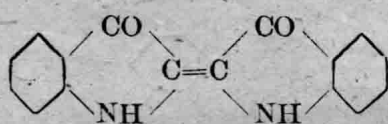
从所得產物可以推測在植物靛藍分子中至少含有苯环。而且在苯环的两个相隣位置上有碳原子和氮原子，如：



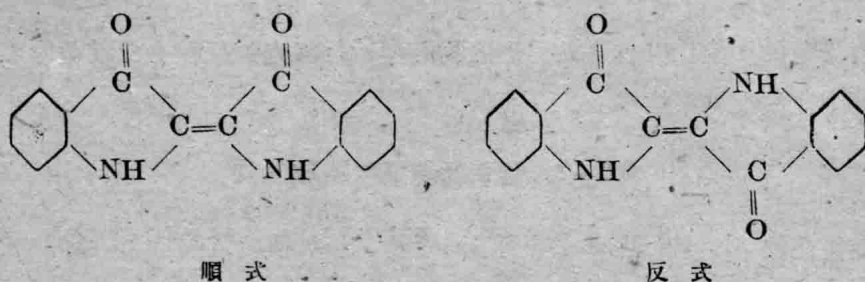
由得到靛藍和先得到磷氨基苯甲酸，后得到苯胺，可推斷在它分子里除含一个苯环而外还含有雜环。憑它能被还原和再經氧化能又恢复的性質，其中可能含有一个共軛双键系統：



植物靛藍經過提純后測定它的分子量符合 $C_{16}H_{10}N_2O_2$ ，而實驗式就是 C_8H_5NO 了。因此它可能是两个相同分子联結的產物，所以認為它的分子化学結構式是：

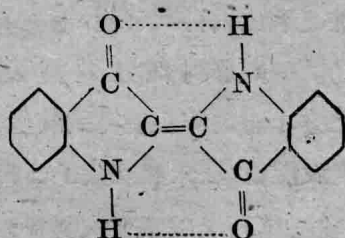


靛藍在不同性質溶剂中呈顯不同顏色，如在極性溶剂中呈藍色，在非極性溶剂中呈紫紅色，可能不是一个單一的結構。由光譜知道靛藍有兩種異構体，即順式和反式：

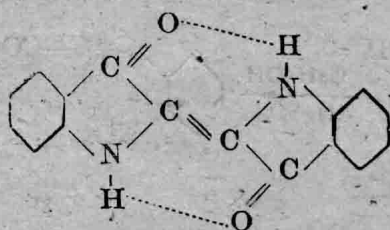


新制成的靛藍是順式結構，以后漸漸轉为反式。所以反式是比較穩定的結構。

靛藍在加熱時能升華而不分解，可能是分子內部形成氫鍵：

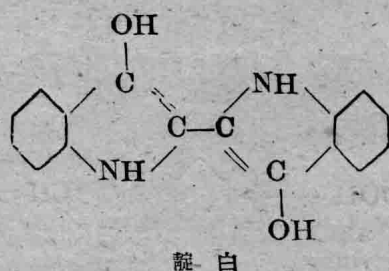


由於這一結構，可以理解靛藍能溶解於多種溶劑中，並能成晶體。但是具有分子內部氫鍵的化合物活潑性低，而靛藍的活潑性高，這可能是靛藍呈非整直的形式，整個分子處於緊張狀態的原故：



人們經常還是寫成整直的反式分子結構代表靛藍。

靛藍的隱色體在鹼液中遇到二氧化碳或弱酸，即產生沉淀，稱為靛白。如下式：



靛藍經氧化，變為菘藍，無色，再還原時不能恢復藍色。靛藍也可直接鹵化，得到多種鹵素衍生物。靛藍直接磺化可得到二磺化物和四磺化物，均能溶解於水。四磺化物的溶液，可用高錳酸鉀氧化褪色，由滴定的結果，可算出靛藍的含量，作為定量分析方法之一。但這個方法不適用於天然靛藍，因天然靛藍中含有有機雜質，也要受到氧化。

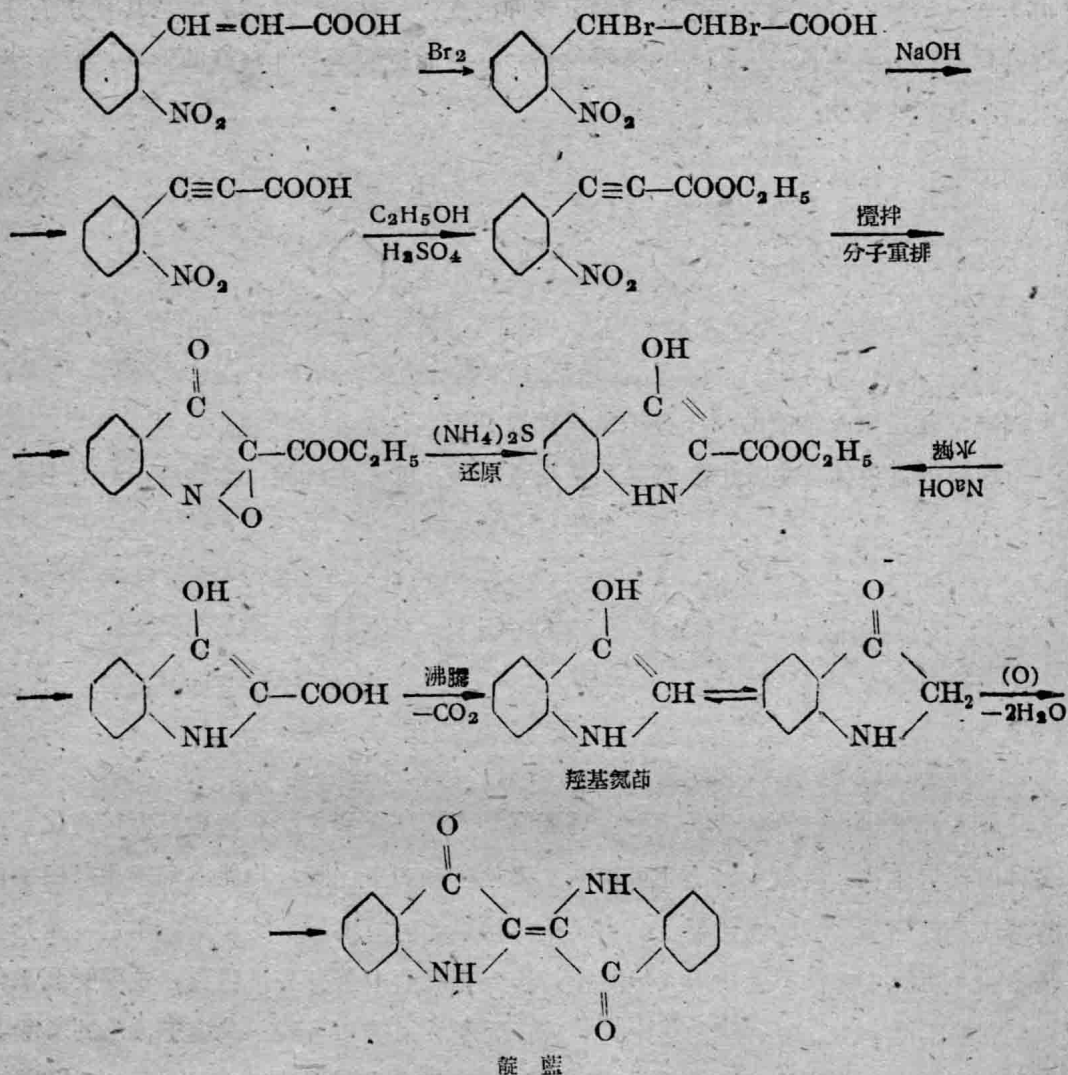
靛藍不溶於水、醇、醚和苯中，難溶於丙酮、氯仿和醋酸，易溶於沸騰的苯酚、苯胺、硝基苯，尤其是易溶於磷-苯二甲酸酐。在 390—392°C 熔化而分解。在 290°C 時靛藍升華呈紫紅色。靛藍是兩性化合物，既顯弱酸性又顯弱鹼性。

§8—3. 靛藍的合成

靛藍合成的歷史和靛藍結構的推斷是分不開的。上面所說的靛藍結構式倘若沒有靛

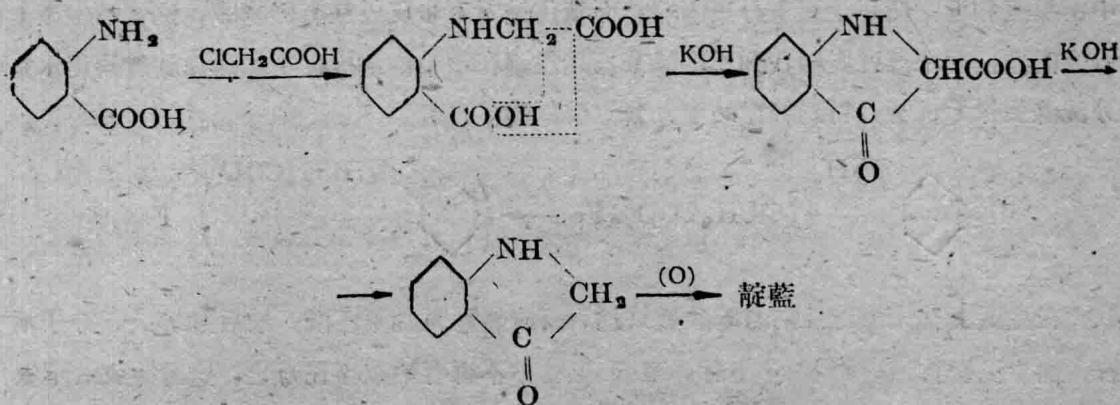
藍的合成的支持,結構的根据还是不充分的。反过來說,倘若沒有結構的推断,合成当然也无从着手。由上一節可以看到靛藍氧化后得到菘藍,菘藍还原应当可以得到靛藍。有人曾經有过这样企圖,但是沒有成功。一直等到經過 3-羟基氮雜茛合成靛藍成功后,用五氯化磷处理菘藍,再經还原氧化方才能夠从菘藍得到靛藍。

3-羟基氮雜茛極容易經氧化变成靛藍,在天然靛藍里已經看到,所以后来進行制备3-羟基氮雜茛的工作。起初是用鄰-硝基苯丙烯酸照下式制备:



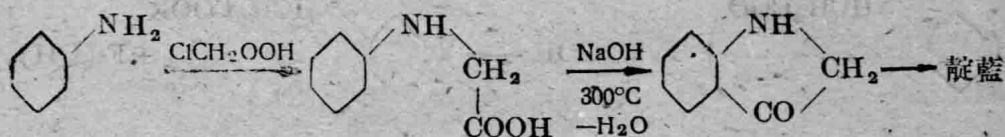
这个过程不但是手續繁复,而且原料也不易得到,不过由于这个过程,更确定了靛藍的結構式。

靛藍的工業制造可以由焦油產品——萘开始,萘氧化得鄰-苯二甲酸酐,然后通过鄰氨基苯甲酸再制备 3-羟基氮雜茛而合成的:



这个方法產率比較低，成本較高，同时制造鄰氨基苯甲酸的原料——磷苯二甲酸酐是塑料工業重要原料，所以受到了限制。

另外一种方法从苯胺开始，經氨基乙酸也可制成 3-羥基氮茛如下式：

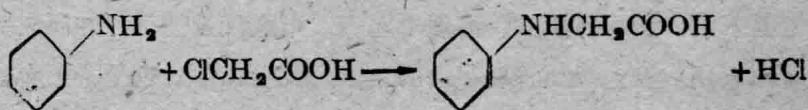


这个方法很簡單，不过环化时碱熔的温度要 300°C ，由于反应温度高引起苯氨基乙酸的分解，產率很低，不如經由磷氨基苯甲酸的方法好。后来發現，在氫氧化鈉中加入氨基鈉進行碱熔，温度可以降低，而產率顯著地提高，达到理論產率90%。这个方法倒比通过磷-氨基苯甲酸的方法來得优越了，所以目前这种生產方法最为广泛地应用于合成靛藍。

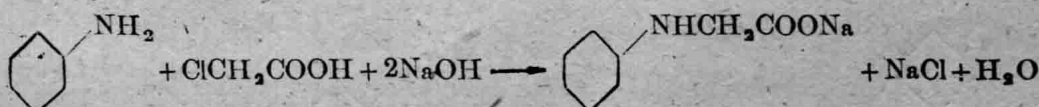
用这个方法生產靛藍，在实际生產上分成三个步驟：

1. 苯氨基乙酸的制备

苯胺与氯乙酸反应得苯氨基乙酸：

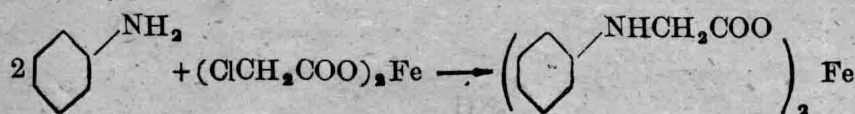


反应生成的鹽酸能阻碍反应前進，所以應該采用氯乙酸鹽，以及中和反应生成的氯化氫才能保證反应進行。如用苛性鈉來中和，便得到苯氨基乙酸钠：



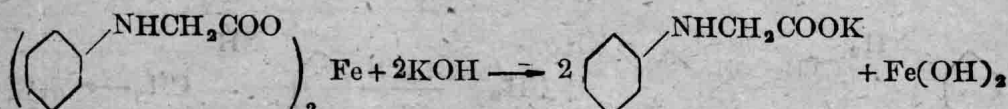
从反应方程式可以看出当生成一分子苯氨基乙酸钠时，就生成一分子氯化鈉，二者在水

中溶解度相近，所以生產上分离困难，而氯化鈉对下步反应是有影响的，这曾是生產上的大問題，后来經過实验找到了苯氨基乙酸鐵鹽在水中溶解度極小，这样就能夠用水充分洗滌去除无机鹽，得到純淨的苯氨基乙酸鐵鹽。



在生產上首先把苛性鈉与硫酸低鐵加入反应鍋，再加氯乙酸，最后加等公斤分子苯胺，加热混合物至 95°C ，3 小时，至反应物中不再有苯胺存在为止，这时生成的苯氨基乙酸鐵沉淀出來。冷却后過濾，充分水洗。

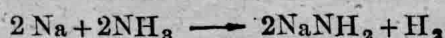
將濾餅放入氫氧化鉀溶液中，加热至 90°C ，則苯氨基乙酸鐵鹽轉变为具有水溶性的鉀鹽，反应液对亮黃試紙呈顯明的碱性反应。



過濾去除氫氧化亞鐵，水洗。濾液很稀在真空下蒸發、干燥，再經研磨成粉。

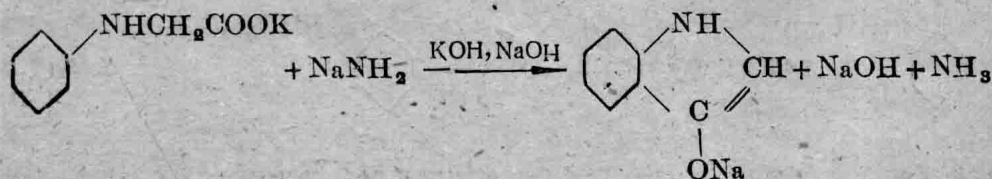
2. 氨基鈉的制备和碱熔生成 3-羥基氮苊。

靛藍生產中最主要的階段是制备 3-羥基氮苊，在这个縮合反应中所須氨基鈉是在高溫下把氫气通入熔融金屬鈉中而制得：



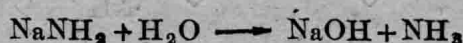
先將反应鍋加热至 200°C ，通入干燥氫气赶出鍋中空气，然后分批加入金屬鈉并慢慢加热至 340°C ，在此溫度下通入予先經固体苛性鈉干燥的氫气，立即反应生成氨基鈉。这时由于反应放出热量，溫度自行升高，可至 400°C 。反应進行極為剧烈，金屬鈉能定量地轉变为氨基鈉。所以从反应物溫度下降和逸出氫气量情况可知反应完成。对反应放出氫气应加以利用。在这里要特別提出的是做好安全工作。这里絕不允許有水、水蒸汽以及明火的存在。反应終了溫度可保持在 300°C 供給碱熔使用。

碱熔是先把反应鍋加热至 120°C ，熔融苛性鉀及苛性鈉，加氨基鈉，然后在 230°C 左右慢慢加入苯基乙酸鉀鹽，反应進行很快。

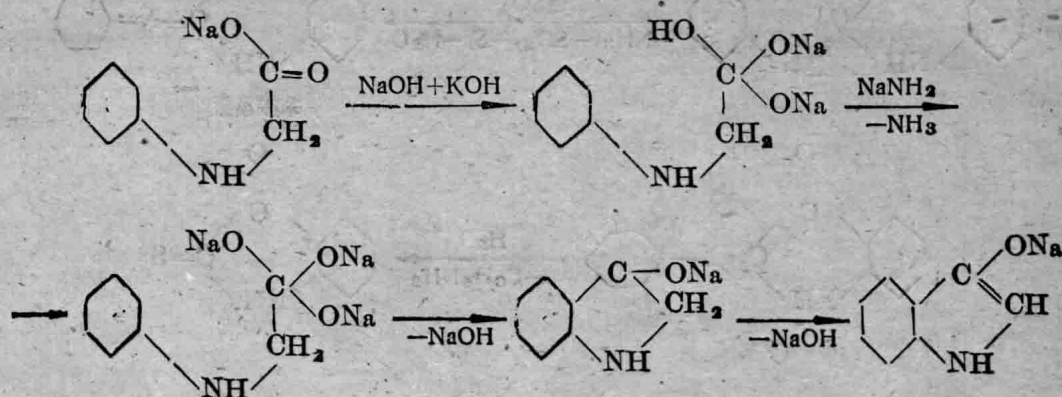


这是一个放热反应，虽然在反应过程中不加热，但是反应物的温度并不降低。碱熔锅中压力大约在 2—3 大气压。随反应进行生成氨气，需要定期地从减压阀放出以保持锅内压力。当全部苯氨基乙酸钠加完后保持 1—2 小时反应，碱熔就完成了。

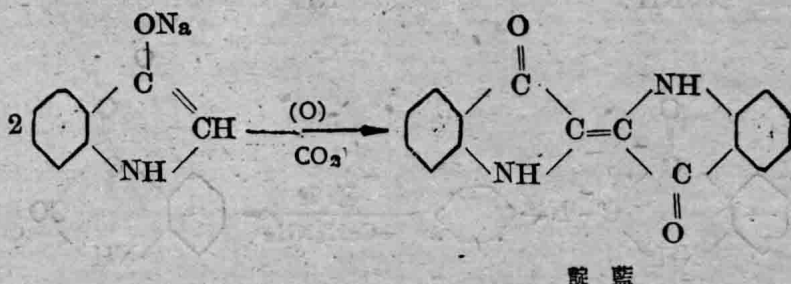
采用氨基钠不单单降低了碱熔反应温度，而且加快了反应速度，提高了产品质量，节省了碱的用量。因为氨基钠能与反应生成的水相作用：



使不因反应生成水而降低碱的浓度。3-羟基茛菪的生成过程及氨基钠作用如下式表示：

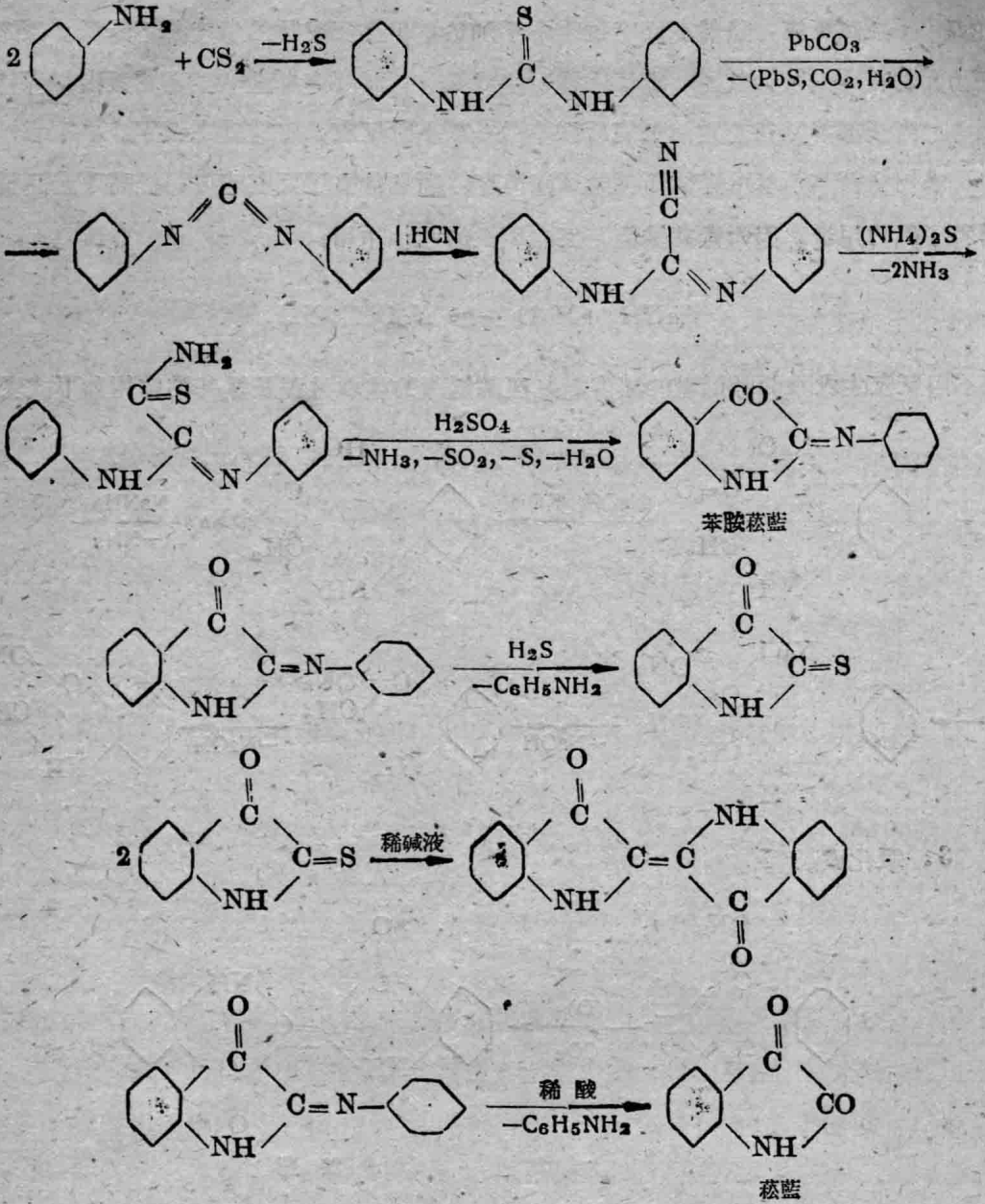


3. 氧化成靛蓝



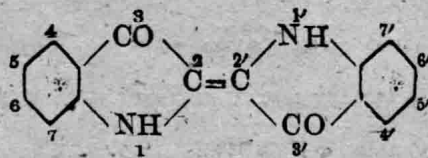
碱熔完毕后将熔体放入装有冷水的氧化槽中，在 70°C 下用压缩空气进行氧化，则靛蓝沉淀而出。取样滴在滤纸上润圈在空气中不再变蓝，就是氧化终点。再经压滤得出靛蓝的糊状物，移入混合器，加水配成标准强度的膏状靛蓝，靛蓝浓度大约有 20%。或者在 500—600 毫米汞柱真空下 110°C 干燥，粉碎。

合成靛蓝的方法很多，但是工艺上应用的只有上面的苯氨基乙酸法和少数磷硝基苯氨基乙酸法。另外，值得提出的是二苯硫脲法。这个方法也从苯胺开始，产品很纯，产率也很高，但是由于产生有毒气体现在只用以生产少量的苾蓝和苯胺苾蓝。这两种物质在后面不对称靛族染料中也很需要，所以在这里加以叙述。



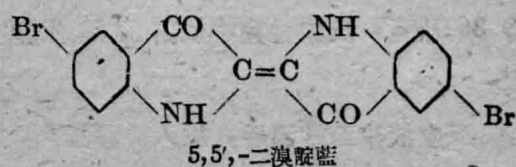
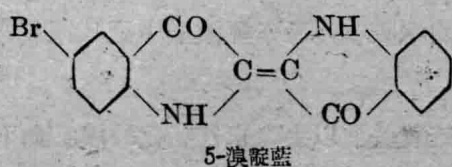
§ 8-4. 靛藍的衍生物

靛藍的各个位置一般排列如下式：

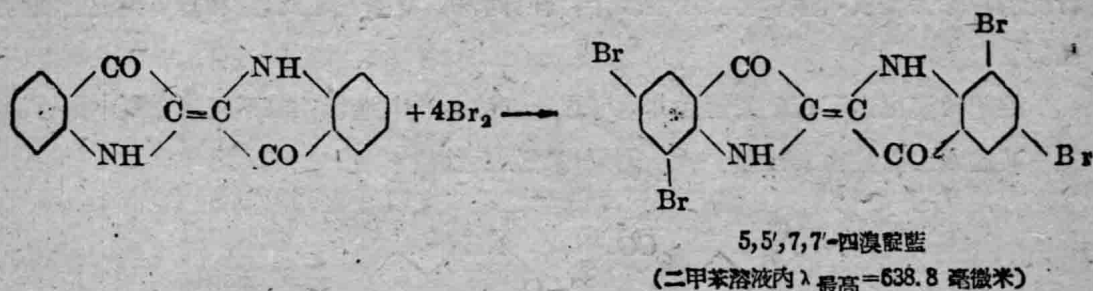


靛藍虽然是个很坚牢的染料，但是它的色光暗，人们除仿制天然染料外，想尽办法改进它的性能，如制成靛藍衍生物后，在某一些性能上就可得到改进。靛藍能被硝化、

被磺化，也可以被鹵化，而在靛藍衍生物中鹵化靛藍比較重要，有很大实用价值。生產的方法可以把已制成的靛藍直接鹵化，或先鹵化中間體再合成靛藍。直接鹵化中以溴化較多，溴原子進入苯環的次序最先為 5-位，即—NH—基的对位及—CO—基的間位；然後進入 7-位即—NH—基的隣位及—CO—基的間位。



一溴或二溴化合物與靛藍本身并無顯著的分別，應用不多，溴原子在靛藍分子中所占位置影響着染料的光色，尤其 7 位使染料光色加深很多，5-位及 7-位兼有的替代物是靛藍最好的衍生物，它由靛藍溴化制得的：



它有比較靛藍鮮明的藍色，可與三苯甲烷類的藍色相比，堅牢度仍與靛藍相類似。

工業上生產四溴靛藍的流程，如圖 8—2 所示。

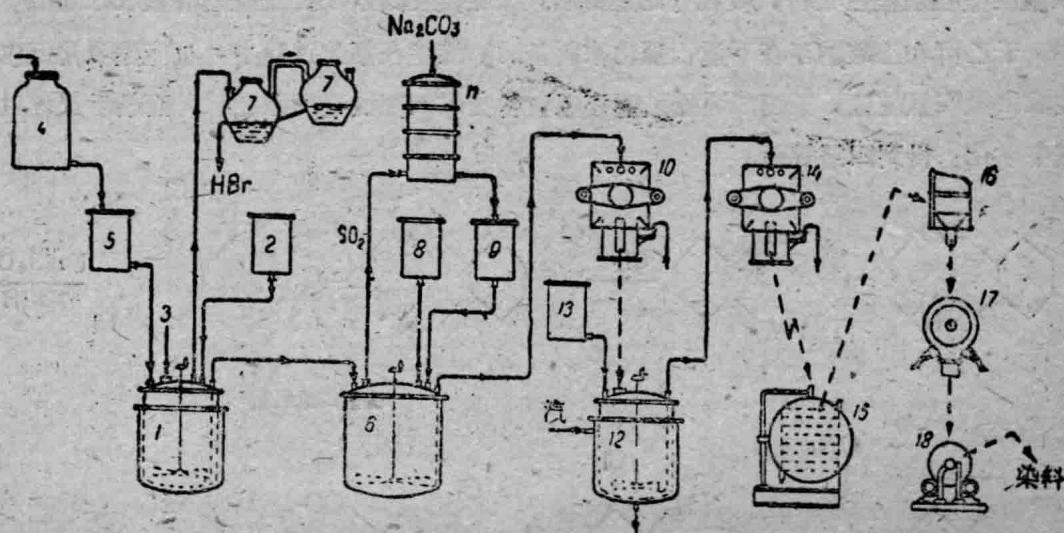
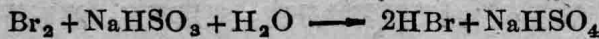


圖 8—2 四溴靛藍生產流程。

1—溴化器；2—93%的硫酸計量槽；3—靛藍投入口；4—溴儲器；5—溴計量槽；6—稀釋器；7—溴化氫吸收器；8—水計量槽；9—亞硫酸氫鈉計量槽；10—壓濾機；11—二氧化硫吸收塔；12—提純器；13—氫氧化鈉計量槽；14—壓濾機；15—烘箱；16—裝料箱；17—球磨機；18—混合器。

先把硫酸放入溴化器 1 中，降低溫度至 3°C 以下，然后在攪拌下加入靛藍的細粉，使漸漸溶解，而不起磺化作用。溴应当分为兩批加入：第一批在 3°C 时緩緩加入，并待加完后在 3°C 下保持 12 小时，不断攪拌。第二批在 25°C 时緩緩加入，并保持 20 小时不断攪拌，第二批用溴量較理論量稍多。最后升溫至 45°C 保持 36 小时。反应过程中放出的溴化氢，可用水吸收，而于氢溴酸中通入氯气來回收溴。

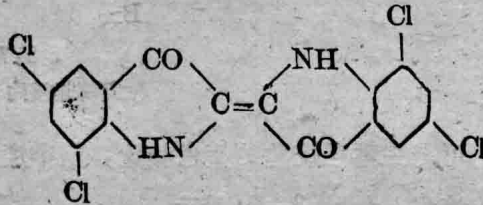
反应液冷至常溫后，放入稀釋器 6，加亞硫酸氢鈉以去除未起变化的溴。如下式：



反应混合物經压濾器 10 后，把濾餅加入提純器 12 用稀氢氧化鈉液在 100°C 时進行洗滌以除去雜質，然后再行过濾烘干，經球磨机 17 研細及混和器 18 混合而为成品。

靛藍的溴化亦可在硝基苯或其他可以懸浮的介質中進行，但不在水介質中進行。

其他鹵化衍生物染料如 5, 5', 7, 7'-四氯靛藍：



四氯靛藍也是藍色染料，較靛藍更加鮮明，堅牢度也較好。它是用靛藍在冰醋酸介質中，于乙酐和乙酸钠存在下進行氯化來制备的。靛藍在氯化过程中，也產生氧化反应，生成去氢四氯靛藍，經連二亞硫酸鹽还原，轉变成四氯靛藍的隱色体，而最后又經過空气中氧化，得到四氯靛藍。

