

中等專業学校教学用書

有机物普通化学工艺学

下 册

Б.М.包戈斯洛夫斯基 И.Н.茲米 І.Д.崔科夫
И.ІІ.毕克 А.А.斯特列匹海耶夫 И.И.尤凯尔松 著

化学工业出版社

1.12
79
2

中等专业学校教学用书

有机物普通化学工艺学

下 册

В.М.包弋斯洛夫斯基

П.Н.茹米

Д.Д.崔科夫

И.И.毕克 著

▲.▲.斯特列匹海耶夫

И.И.尤凯尔松

化学工业部编译科 编



本书全部內容分为三篇：燃料的化学加工；有机合成工业；高分子化合物制造工艺学。本书中譯本分上下两册出版。上册包括本书的第一篇及第二篇的前半部，內容有：固体燃料及其加工产品工艺学；石油工艺学；合成脂肪族化合物工艺学；芳香族中间产物工艺学。下册包括：合成染料工艺学；香料；药物；橡胶工艺学；塑料工艺学；化学纤维工艺学。

原书經苏联化工部教育司批准为化工部中等专业学校教学参考书。可供我国中等专业学校作为教材，亦可供給欲全面了解有机化学工业的广大讀者閱讀。

参加本书譯校工作的有：李淑珍、郭长生、胡先庚、吉崇祥、瑞恒鑑等。

Б. М. ВОГОСЛОВСКИЙ, Н. Н. ЗМИЙ, Д. Д. ЗЫКОВ
Н. О. ЛИК, А. А. СТРЕЛЕНХЕВ, И. И. ЮКЕЛЬСОН

**ОБЩАЯ ХИМИЧЕСКАЯ
ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ
ВЕЩЕСТВ**

ГОСХИМПЗДАТ (МОСКВА · 1955)

有机物普通化学工艺学

下 册

化学工业部譯譯科 譯

化学工业出版社出版 北京安定門外和平北路

北京市书刊出版业营业許可証出字第 092 号

化学工业出版社印刷厂印刷 新华书店发行

开本：850×1168公厘1/32 1959年9月第1版

印数：61/2 1959年9月第1版第1次印刷

字数：179千字 印数：1—5300

定价：(9)0.84元 书号：15063·0511

下册 目 录

第五章 合成染料工艺	269
1. 合成染料的一般概念	270
2. 亚硝基染料和硝基染料	275
3. 偶氮染料	276
单偶氮染料	279
稳定重氮化合物的应用	285
双偶氮染料	286
鳌偶氮染料和多偶氮染料	292
4. 三芳基甲烷染料	293
二氨基三苯甲烷染料(孔雀綠类)	294
三氨基三苯甲烷染料(品紅类)	295
鄰基三苯甲烷染料和氯(奈)蒽染料	297
5. 硫化染料	301
6. 龍藍和蘭藍类染料	306
龍藍	306
7. 葱醣类染料	312
酸性葱醣染料和媒染葱醣染料	312
茜素	312
茜素衍生物	315
葱醣类还原染料	317
酰氨基葱醣还原染料	318
苯胺葱醣类还原染料	321
8. 醛亚胺染料(噁嗪染料、噻嗪染料、吖嗪染料)	322
第六章 香料	326
第七章 藥物	343

第三篇 高分子化合物工艺

导言	363
聚合物的合成原理	366
第八章 橡胶和橡皮工艺	372
1. 天然橡胶	372
2. 合成橡胶	374
合成橡胶的生产方法	375
3. 橡胶的性质	381

(4)

4. 再生橡胶	383
5. 橡胶和橡胶制品的生产	384
胶料的组份	384
纺织材料	386
橡胶生产的工艺流程	387
第九章 塑料工艺	401
1. 概述	401
2. 以链锁聚合产物为基础的塑料	403
聚乙烯	405
聚四氟乙烯	406
聚氯乙烯，聚偏氯乙烯和过氯乙烯树脂	407
聚苯乙烯	410
聚醋酸乙烯树脂和聚乙烯醇缩醛类树脂	412
聚丙烯酸树脂	416
3. 以缩聚和逐步聚合产物为基础的塑料	417
酚醛树脂	417
氨基塑料	424
聚脂树脂	426
聚酰胺树脂和聚胺酯树脂	427
有机硅聚合物	428
4. 用天然高分子物质制造的塑料	429
以纤维素类为原料制的塑料	429
酪素塑料	431
5. 用地沥青和沥青制造的塑料	432
6. 将塑料加工成制品的方法	432
第十章 化学纤维的生产工艺	439
1. 概述	439
2. 用纤维素制造人造纤维	446
粘胶纤维的制造	446
铜氨纤维的制造	458
醋酸纤维的制造	460
3. 合成纤维的制造	462
羧基纤维的生产方法	462
碳链纤维的性质和用途	465
杂链纤维的生产方法	466
杂链纤维的性质与用途	469

第五章 合成染料工艺

染料合成是有机合成工业的一个部門，它的产生推动了許多精細有机工艺部門的蓬勃發展(例如药物、香料、炸药制造业等)。

最初的两种合成染料是在1856年由波兰学者Я.那坦松和英国化学家波金各自单独制得的。前者制得了品紅染料，而后者制得了苯胺紫染料。在后来有机合成卓有成效的发展年代里，根据A.M.布特列罗夫所創立的化学結構学說又相繼地合成了許多新的染料。

1876年曾发表了最初的顏色理論，它为以后的染料合成指出了一定的方向，促进了染料研究工作的发展。

染料的工业生产起初是在英法两国特別順利地发展着。自十九世紀80~90年代以后在德国也兴起了。到第一次世界大战(1914~1918年)初期，德国染料工业已霸占了世界市场，几乎欧美各国的染料都由它供給。

旧俄时代染料的需求，主要也是依靠从德国进口來滿足的。当时許多德国公司在旧俄設立了一系列分公司，专门利用德国产的中間体来生产染料。

沙皇政府的經濟政策，尤其是对进口染料征稅很低的政策，使本国的染料工业不能发展。在伟大十月革命以前的俄国，苯胺染料工业实际上是不存在的。

在国民经济改造时期和最初几个五年計劃的年代里，苏联建立了本国的染料工业，因而就有了不依赖进口的新兴的化工生产部門。

苏联染料工业1936年生产的产品量，在中間体方面比1928~1929年間約增长了15倍，在染料方面比1928~1929年間增长了1.5倍以上，同时中間体和染料的品种也增加了一倍以上。

到第三个五年計劃初期，苏联已掌握了各种合成染料的生产，其中包括结构最复杂的靛蓝族染料和蒽醌类还原染料。

1950年所生产的各种牌号的染料数目已从1940年的186种增长到320种，并且其中堅牢的和高度堅牢的染料占据非常显著的地位。

由于苏联共产党第十九次代表大会的決議，以及党与政府关于

扩大日用品生产量和改善日用品质量的措施，染料工业就面临着极其重大的任务：用各种各样色光鲜艳而坚固的合成染料来充分保证苏联纺织工业和国民经济其他各部的需要。

1. 合成染料的一般概念

在染色过程中能使其他物料（如棉纤维、羊毛、丝等）着色的带色有机化合物即称为染料。从动植物产品中提取的天然染料，在目前实际上已完全为人造（合成）染料所取代。人造染料的特点是价廉、牢固、颜色鲜艳与色光繁多。

人造染料至今常被称为“苯胺染料”，这是因为最初几种染料是从苯胺制得的。虽然在目前很多染料都由其他许多中间体制得，但是这个名称还是沿用着。甚至也用来命名制造合成染料的化学工业部门，将此部门称为苯胺染料工业。

染料这种化合物应该具有两种性质：它必须是带色的，并且能够与被染色的有机物料（例如纺织纤维）牢固地结合起来。

在研究了大量染料结构的基础上，根据经验作出了一些推论，初步确定有机化合物的分子结构和其颜色之间的关系。

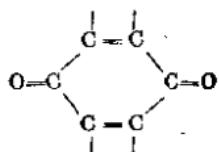
最初的颜色理论—维特理论是在1876年提出的。后来在一系列研究工作的基础上，尤其是在苏联学者A.E.波莱-高希茨，B.A.伊兹马依利斯基等所进行的研究工作的基础上，对此理论作了很大的修改和补充，但是在目前这一理论还具有一定的意义，它仍适用于大多数已知的染料。

根据这一理论，如果有有机物的成分内包含某些称为发色团（来自希腊词：*xρωμα*-颜色和*φέρει*-载负）的原子团，则该有机物就具有可见的颜色。因而，发色团是载体。

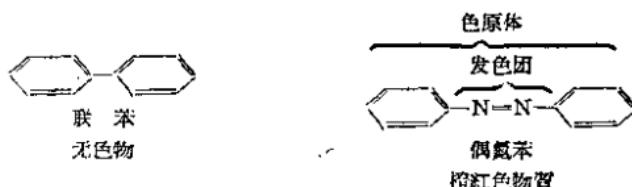
发色团计有：乙烯基 $\text{C}=\text{C}$ ；羧基 $\text{C}=\text{O}$ ；偶氮基 $\text{N}=\text{N}-$ ；亚硝基 $\text{N}=\text{O}$ ；硝基 NO_2 ；甲亚胺基 $\text{CH}=\text{N}-$ 和其他一些基。

在产生可见颜色的能力方面，所有的发色团并不都是相同的。

偶氮基 $\text{N}=\text{N}-$ 和醌型原子团属于最“强”的发色团，而醌型原子团是两个乙烯基和两个羧基的偶合体：



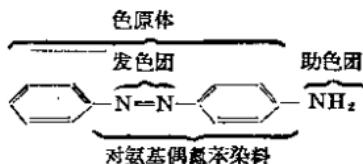
含有发色团的苯、萘和其他芳香族烃的衍生物是带色程度不同的有机物，称为色原体，例如：



偶氮苯虽然具有可见的颜色，但是根据维特理论，还不能算是染料。为了将色原体转变为染料，就必须在其分子中导入所谓助色团（来自希腊词：*aynco*—增，*xpoxoc*—颜色）。

属于成盐基的这种最重要的助色团的有：氨基—NH₂、酚类的羟基—OH、叔氨基—N(R)₂。

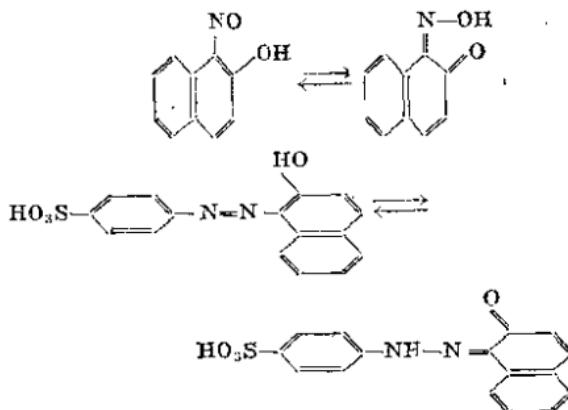
例如，将助色团氨基—NH₂导入偶氮苯分子中，则获得黄棕色染料对氨基偶氮苯。



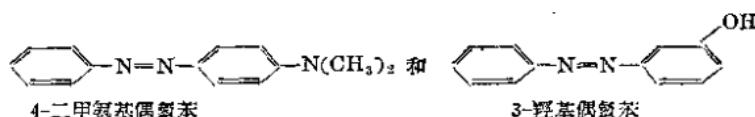
各种不同的助色团和发色团一样，对化合物颜色所起的影响是各不相同的。叔氨基—N(R)₂，特别是—N(CH₃)₂或—N(C₂H₅)₂是最“强”的助色团之一。

由于维特理论在很多情况下是不够完善的，于是就提出了其他新的颜色理论以代替维特理论，首先必须指出其中的所谓醌型理论。这个理论把染料当作是醌的衍生物，有机分子带色的原因是与其醌型结构有关的。这个理论认为色原体是磷脂及对醌型结构的环状原子团。

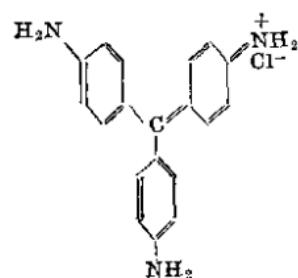
实际上，绝大多数带色的有机化合物可以写成醌型的结构，例如：



醌型结构，对大多数不同种类的染料来说是可能有的，但有些化合物的颜色是不可能用醌型结构来解释的，例如：

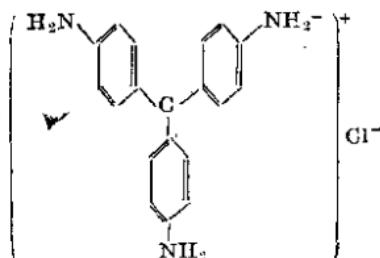


醌型理论的缺点还在于，只能将染料分子中所包含的某一个芳香环写成醌型结构，而染料分子所包含的其他芳香环也时常可以写成醌型。例如，虽然副品红染料分子所包含的三个苯核中任何一个苯核都可写为醌型结构，但副品红的醌型式子常写成下一形式：



上述这种矛盾已被另一种理论所解决了，这个理论认为发色团是不饱和系统，这个不饱和系统的形成是跟染料转变为离子状态有关的。这样，酸的阴离子（例如氯离子）是和起阳离子作用的整个有机络合体相结合的（在写出此分子式时，须将此有机络合体放在方括号内）。

根据以上所述，副品红的分子式应该写成如下形式：

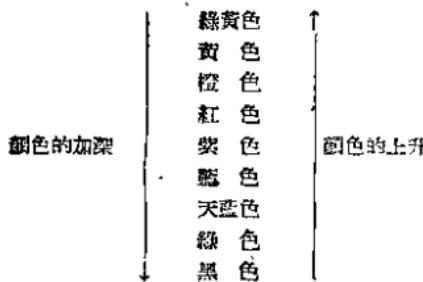


在各种不同的颜色理論进一步发展的过程中，将发色团作为载色体的这个概念，经过了很大的修改；而对助色团的概念则变动较少。

虽然自維特之后颜色理論有的巨大的进展，但是这个问题还远没有完全解决，有机化合物的结构和颜色之间的关系，将仍是今后研究的对象。醌型理論虽有不完善的地方，但是由于它简便，醌型結構式广泛地用于大多数的现代合成染料中。

在叙述助色团和发色团的概念时，应该指出：在有机化合物中这两种原子团的聚集通常会加深化合物的颜色。在染料化学上，颜色的加深并不是指日常所说的色泽的加浓或加深，而是指颜色从綠黃色（经过黃色、紅色、蓝色）转变到黑色。

颜色由黑色（经过蓝色、紅色、黃色）回复至綠黃色的变化，称为颜色的上升：



除发色团和助色团以外，在各种染料的分子中常常含有其他一些影响染料性能的原子团。其中最重要的有：磺基— SO_3H ；羧基— COOH ；卤原子（Cl、Br、I）等。磺基含于很多种染料的分子中，它对染料色光的影响不大，但使染料具有酸性而使它能溶于水中，这就大大地便利了染色过程。羧基的存在和磺基一样，对染料色光的影响很小，但能增高染料在水中的溶解度。在羧基的邻位上有酚羟基存在时，则此羧基能使染料具有媒染性质（第279页）。

氯、溴原子存在于染料分子中时，则使染料的颜色加深，染色坚牢性也常常增强。碘原子的作用与上述相同，但由于其价值高而很少导入染料的组成内。

染料的分类 染料极其多种多样，因而有必要按照一定的标志将其进行分类。现今采用工业和化学两种分类系统。

工业分类系统是根据染料的工艺性能进行分类的，而与染料的化学结构无关。这种分类法的目的是便于实际应用染料。染料的化学分类是以相同的化学结构(发色团相同)、相同的制取方法或化学性质作为依据的。

染料根据化学分类法共分为九类：

- 1) 硝基染料(发色团—NO₂);
- 2) 亚硝基染料(发色团—NO);
- 3) 偶氮染料(发色团—N=N—);
- 4) 二芳基甲烷和三芳基甲烷染料;
- 5) 硫化染料;
- 6) 龙蓝和靛蓝类染料;
- 7) 羰酮染料(发色团>C=O和—C=C—);
- 8) 蒽醌类多环酮染料;
- 9) 醛亚胺染料。

根据工业分类，染料可分为下列七类：

1. 碱性染料，用于直接染丝，而借媒染剂(最常用的是丹宁-媒染剂)来染棉和其他植物纤维。
 2. 酸性染料，用在酸性介质中染羊毛和丝。
 3. 直接染料，用于直接染棉、人造丝和其他植物纤维。其中有些染料还适于染羊毛、天然丝和混纺纤维。
 4. 媒染染料，借金属媒染剂染各种纤维(主要是棉和羊毛)。
 5. 不溶性偶氮染料(即冰染染料)，主要用于染棉。
 6. 还原染料，主要用于染棉；其中有些染料用于染羊毛，其次染丝。
 7. 硫化染料，主要用于染棉。
- 除上列染料外，还有用于染毛皮、皮革、醋酸人造丝和其他人造丝、橡胶、木材、稻草编織物等的染料，以及用以制取色淀及用于印刷工业等。

由于各种纺织纤维的性质不同，每种纺织品就须要使用坚牢度不同的特种染料。坚牢度中特别重要的是耐光、耐晒、耐洗、耐摩擦和耐汗。在鉴定染料的坚牢度时，使用五分制，最高的坚牢度评为五分。

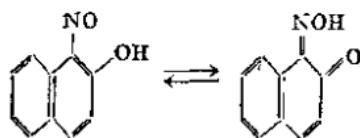
按照苏联所采用的染料命名法，工业染料的牌号由三部分组成。染料名称中的第一个字表示其技术性能（硷性染料、酸性染料、直接染料、还原染料、媒染染料等），第二个字表示其颜色（红、黄、绿等），第三部分为一个字母，表示染料的牌号（色光），例如 Г 表示天蓝色光，З 表示绿色光，С 表示蓝色光，Ж 表示黄色光，К 表示红色光，Ч 表示黑色光。还原染料命名中，字母 X 表示这种染料在冷浴内染色；字母 Бс 表示该染料系制成亚硫酸盐衍生物出售（以增强水溶性）。染料的工业命名的例子如下：蓝光酸性红（кислотный красный С）；黄光还原冷染金黄（кубовый золотисто-желтый ЖХ）；红光直接黄；红光硷性蓝；黄光硫化棕。

2. 亞硝基染料和硝基染料

亞硝基染料的組成中含有发色团 $-NO$ ，硝基染料中的发色团为硝基 $-NO_2$ 。亞硝基染料和硝基染料主要是苯酚类和萘酚类的衍生物。它们由亚硝酸或硝酸直接和苯酚或萘酚（或和苯酚磺酸及萘酚磺酸）起作用而制得。发色团 ($-NO$ 或 $-NO_2$) 位于助色团酚羟基的邻位。在硝基染料中，氨基或烷氨基也是助色团。

亞硝基染料是媒染染料。它们用于染棉（借助于铁媒染剂），其次用于染羊毛，并且也用以制取绿色颜料。

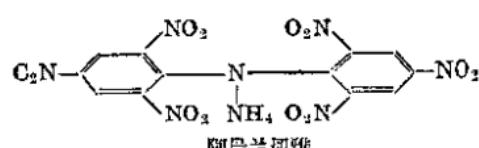
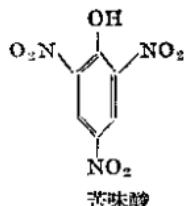
最重要的亚硝基染料是媒染绿，即藜芦绿（1-亚硝基-2-萘酚）：



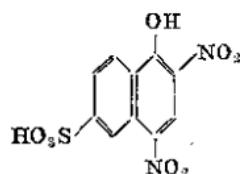
媒染绿不溶于水，因而常将其制成为可溶性的亚硫酸盐衍生物。

硝基染料是典型的酸性染料，主要用在酸性介质中（即通常所谓“在酸浴中”）染羊毛。硝基染料的颜色是从黄色到棕色。

最早的硝基染料是苦味酸（2,4,6-三硝基苯酚）和阿乌兰切雅（ауранция，六硝基二苯胺铵盐）：



以上两种化合物已失去用作染料的价值；苦味酸被用作炸药。
在目前被使用的硝基染料中，可以指出萘酚黄：



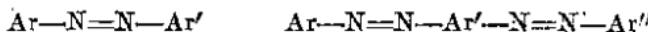
萘酚黄用于酸浴中使羊毛和丝染成相当坚牢的纯黄色；萘酚黄也用于食品的染色。

3. 偶氮染料

偶氮染料含有发色团—N=N—。它们组成合成染料中最大的一类，极其广泛地用于纺织工业上。在按工业分类的各类染料中，几乎都有偶氮染料（还原染料和硫化染料除外）。偶氮染料的色谱极为完备和丰富，价格相当便宜，并且坚牢度高。

偶氮染料根据其分子中发色团（偶氮基）的多少，分为单偶氮染料（含一个偶氮基）、双偶氮染料（含两个偶氮基）和叁偶氮染料（含三个偶氮基）。含三个以上偶氮基的偶氮染料，组成多偶氮染料类。

单、双、叁偶氮染料的通式如下：



单偶氮染料



叁偶氮染料

式中 Ar, Ar', Ar'', Ar''' 为含有不同助色团的苯系或萘系基。这些助色团是 OH, NH₂, N(CH₃)₂ 或 N(C₂H₅)₂，在很多情况下是磺基

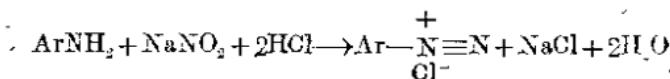


偶氮染料組成中所包含的各种原子团、其数目和相互間位置的排列，能最終地决定染料的顏色、質量和在工业上宜于染何种紡織纤维。

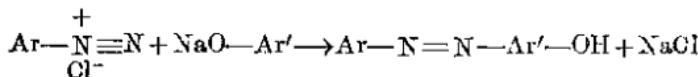
偶氮染料是由重氮化合物的水溶液和任何种芳香胺、苯酚、萘酚、氨基萘酚或者它們的磺酸或羧酸起作用而制得的。根据 H.H. 伏洛茹卓夫教授的意見，上面这种反应称为偶合反应。芳香胺用以制取偶合反应中的重氮化合物，称为重氮成分，此反应的第二种组份(芳香胺、苯酚、萘酚等)则称为偶氮成分。

偶氮染料的生产过程分为两个依次进行的阶段：

1) 制取重氮化合物——重氮化：



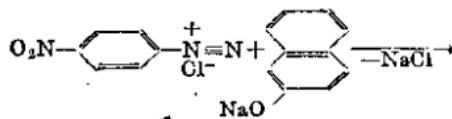
2) 制取偶氮染料——偶合，例如使用苯酚类时：

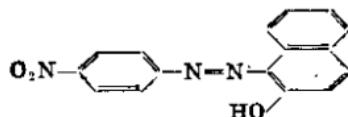


偶合反应过程依偶氮组份的性质不同，而在中性、酸性或硷性介质中进行。例如芳香胺类的偶合反应需要酸性介质，苯酚类或萘酚类的偶合反应则需要硷性(常常是弱硷性)介质。氨基萘酚类的偶合反应在酸性或硷性介质中都可进行。

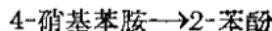
偶合法偶氮染料的生成作用，常常用下列方式来表示。重氮组份和偶氮组份并列地写在一起，用一箭头相连，箭头所指的方向则是由重氮组份指向偶氮组份。用这种方法表示偶氮染料的结构甚为方便，因为这样可不用列出偶氮染料的庞大而复杂的结构。

例如，由 4-硝基苯胺的重氮盐和 2-萘酚偶合而生成偶氮染料的反应，可用结构式表示如下：





而用简写法可以将它示为：



从4-硝基苯胺处引出的箭头表示：其氨基已被重氮化，而制得的重氮化合物用于和2-苯酚偶合。

本书在下面将采用偶氮染料结构的简写法。

偶氮染料的生产工艺过程由一系列較简单的操作組成。用于此一目的的设备简单而价廉，是一裝有搅拌器的敞开的木槽，排列成梯級状，以保証液体由一个槽自动流至另一槽內。通常在上面的一个槽內将芳香胺溶解和重氮化，制得的重氮化合物溶液放送到下面一个槽內，而在該槽內放有預先制备好的相应的偶氮組份（芳香胺、苯酚、萘酚、氨基萘酚或它們的磷酸）。偶合過程結束后，生成的偶氮染料用盐析法（加入食盐）从溶液中析出。染料沉淀用压滤机滤出。在某些情况下，将母液中的残渣在水压机上用100~300大气压压榨。制得的偶氮染料呈膏状，含有20~25%水分。先将膏状染料送进干燥器內，然后在特殊的設備內研磨成粉末状。

偶氮染料經過研磨后，送进混合器內进行所謂“标准品配制”工作。这个工序的目的就是把該批偶氮染料的浓度和色光調整到規定的标准。如果制得的偶氮染料的浓度超过所需要的标准，则将染料“冲淡”，即将其和氯化鈉（用于直接染料）或和硫酸鈉（用于酸性染料）混和以进行标准品的配制。如果制得的偶氮染料的浓度低于标准浓度，则将其和浓度較高的此种偶氮染料混合。染料色光的調整方法为混和不同批數的染料，或掺加同类的其他牌号的染料。

偶氮染料根据工业分类分为下列數类：

1) 碱性偶氮染料——含有游离氨基，不含有羧基（特別是磺基）。通常将它們制成易溶于水的盐酸盐；它們的特点为顏色鮮艳，但耐晒性很弱，借丹宁-錫媒染剂来染棉，但可直接染絲。

2) 酸性偶氮染料——通常含有磺基。它們通常制成钠盐出售；主要用在酸浴中染羊毛；色譜完备，即包含从黃色到黑色的所有色光。其中許多牌

号的染料能染出牢固的颜色。

3) 鎆处理偶氮染料——这类染料包括许多酸性偶氮染料，它们染色的坚牢度可以通过鎆盐的处理而大大增强，结果在纤维上生成所谓色淀——偶氮染料和氧化鎆的络合物。

4) 媒染染料只是在预先用媒染剂(金属盐，如鎆、铝、铁等的盐类)处理过的纤维上才能染出牢固的颜色。其染色之所以和鎆处理染料一样坚固，是由于在纤维上生成了络合物。

氧化鎆和染料可同时固着在纤维上(同浴鎆处理法)，或者用鎆盐来处理已染色的纤维。

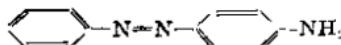
5) 直接偶氮染料用在中性染浴中直接染棉，在个别情况下也用于染羊毛(因而其中某些染料有时用于染羊毛混纺织物)。在染浴中加入食盐则促使这类染料完全为纤维所吸附。直接染料的坚牢度比较高，色谱极为多样化(从黄色至黑色)。

6) 在纤维上生成的偶氮染料(不溶性偶氮染料)，也称为冰染染料，因为它们的染色在冷冻下($0 \sim 2^\circ$)进行。偶合过程就在纤维上进行，结果生成染料。为此，用偶氮组份的碱性溶液浸渍织物，然后用重氮化合物来处理织物(显色过程)。因为此法中的第一阶段必须在强酸介质中进行，所以这种方法只用于染植物纤维。由于染色的坚牢度高，这种方法近来日益广泛地应用到棉织物的染色与印花上。所制得的全部色光包括了整个光谱色。

许多不溶于水的偶氮染料，在工厂中专门制成粉末状，用于印刷、油漆和其他工业部门。

单偶氮染料

硷性单偶氮染料为数不多。其中最熟知的是苯胺黄，即酒精黄(对氨基偶氮苯)：

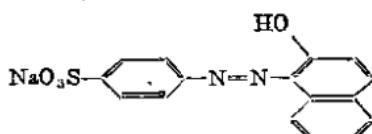


这种染料用于染醋酸人造丝，以及广泛地用作制取其他染料的中间体。

酸性单偶氮染料比较普遍。它们的特点是色光鲜艳相当坚牢，并且价廉。它们主要用在酸浴中染羊毛。此类中的橙色和红色(艳红色)染料应用得特别广泛。

最普遍的几种酸性单偶氮染料列于表35。

酸性橙(酸性橙II)的制法 酸性橙染料的制造工艺流程图示于图91。酸性橙的分子式为：



在槽1中制备对氨基苯磺酸钠的溶液。为此将对氨基苯磺酸的水溶液加热到70°，同时将纯碱加在此水溶液中：

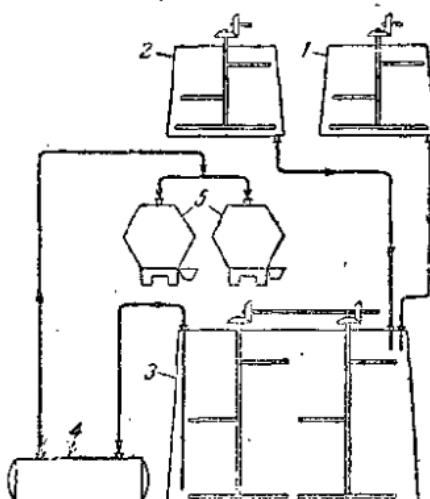
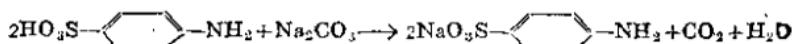
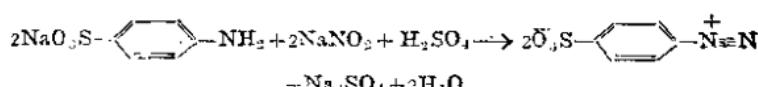


图 91 酸性橙(酸性橙II)的生产流程

1—制备对氨基苯磺酸溶液和进行重氮化的槽；2—制备2-萘酚的槽；3—偶合槽；4—提液器；5—压滤器



把制得的溶液冷至0°，将硫酸和亚硝酸钠溶液加入槽内使对氨基苯磺酸钠重氮化：



重氮化操作在5°下延续2小时；直到终结为止，整个过程必须