

科學圖書大庫

染料之合成與特性

譯者 邱永亮 校閱 劉泰庠

徐氏基金會出版

科學圖書大庫

染料之合成與特性

譯者 邱永亮 校閱 劉泰庠

徐氏基金會出版

徐氏基金會科學圖書編譯委員會

監修人 徐銘信

發行人 呂幻非

科學圖書大庫

版權所有



不許翻印

中華民國七十四年八月十四日四版

染料之合成與特性

—基本定價 2.20

譯者 邱永亮 日本群馬大學工學碩士

校閱 劉泰庠 曾任東海大學教授

本書如發現裝訂錯誤或缺頁情形時，敬請「刷掛」寄回調換。 謝謝惠顧

局版臺業字第3033號

出版者 臺北市徐氏基金會 臺北市郵政信箱 13-306 號

發行者 臺北市徐氏基金會 郵政劃撥帳戶 00157952 號

承印者 大興圖書印製有限公司 三重市三和路四段一五一號

9221763
9286842
電話 9271575
9271576

電話 9719739

序

本書係供作高工或工業專科學校，染色化學科修習「染料」課程的教科書。

編輯本書之際，曾特別考慮下列諸點：

1. 以日本高等學校學習指導要領工業科為準繩。
2. 以染色加工用材料中最重要的染料為主題，其內容兼顧染料合成與染料應用（染色加工）兩方面，主要有下列各項。
 - (1) 染料的發色理論。
 - (2) 染料的合成。
 - (3) 染料的特性。
 - (4) 染色理論。
 - (5) 染料試驗。
3. 染料係以著名常用染料為主體。
4. 染料名以標準名為主，亦有附加外國商品名稱者。染料號碼原則上均附有CI（染料索引）及JD（日本規範）號碼。
5. 顏料僅採用與纖維着色有關之有機顏料，編列在與染料有關的適當場所。
6. 各章係以維繫科學體系的方式獨立成章。但互有關聯之處，仍盡量維持其連貫性。
7. 染料合成實驗與染料試驗，列在與本文相關連的場所，對於必要的實驗操作並加圖示。
8. 各章、節後面附有「問題」，期能收復習及考核之效。

學習本書之際，請注意下列諸事項：

1. 在修完「普通化學」及「染色化學1，2」之後，再學習本書，較為妥當。
2. 選擇本書中適當的實驗及試驗項目，並請製作實驗指導卡片以輔導

之。

3. 本書原則上爲3學分之教科書，若予以適當之刪節或補充，亦可供2學分或4學分使用。

本書之編輯，係由諸委員執筆或審議，並承委員以外之諸先進協助支援，謹在此併致謝意。

編輯委員

東京都立八王子工業高等學校長
 東京都立八王子工業高等學校教諭
 栃木縣立足利工業高等學校教諭
 東京工業大學副教授
 三菱化成工業株式會社
 京都市立洛陽高等學校教諭

遠藤民松
 大沼亥久三
 菅原春人
 關戶實
 瀨沼隆四郎
 辻彌一

目 錄

序

第一章 染料與染色

色素與染料	1
染料的發色原理	1
天然染料與合成染料	6
合成染料之分類	9
染料的一般性質	11

第二章 染料的合成

第一節 原料	14
芳香族化合物	14
無機化合物、脂肪族有機化合物	23
第二節 染料中間物	25
鹵化合物	25
磺酸化合物	29
酚類、萘酚類	35
硝基化合物	38
胺基化合物	43
酚醚、烷基胺、環烷基胺	50
醛類、羧酸類、酮類	53
胺基酚、胺基苯磺酸	62
萘酚磺酸	63

胺基萘磺酸，胺基萘酚磺酸

	66
第三節 染料	69
硝基染料、亞硝基染料	69
偶氮染料	70
萘酚染料	90
三苯甲烷染料	97
二苯駢呋喃染料、吡啶染料	101
吡嗪染料、噁嗪染料、噻嗪染料	105
噻唑染料	110
硫化染料	111
蒽醌染料	116
靛類染料	129
有機顏料	133

第三章 染料的特性

第一節 水溶性染料的特性	141
酸性染料的特性	141
鹼性染料的特性	148
直接染料的特性	151
媒染染料（水溶性）的特性	160
酸性媒染染料的特性	163
第二節 不溶性染料的特性	166
蠟染染料的特性	166

硫化染料特性	174
萘酚染料特性	177
氧化染料特性	183
分散染料特性	185

第四章 染料試驗法

第一節 染料的評價	187
第二節 染料品質的檢定	189

染料中混合物的檢出	189
混合染料的識別	190
染料應用上的類別檢定	191
葛林·克萊頓染料在化學構造上之類別檢定	193
染色物在染料應用上的類別檢定	193

第一章 染料與染色

色素與染料

對於其它物體，能賦與色彩性質之物質，一般稱之為色素（coloring matter），色素可以區分為有機色素及無機色素兩種。對於纖維有染着¹⁾性的有機色素，即稱為染料（dye, dyestuff, color）。一般言之，染料可溶於水，但亦有不溶於水之特殊染料。應用於使物體着色的色素（亦即所謂之着色原料），除染料以外，尚有顏料。顏料（pigment）與水溶性的染料不同，係不溶於水，對纖維亦無染着性。故顏料之染色加工過程，必須使用適當的黏着劑（如合成樹脂等），及應用固着於布面的方法，以達染色的目的。

染料的發色原理

1. 染料的顏色及其深淺 由於染料能夠強烈地選擇吸收可見光線某一部份的波長，因之能夠顯現出顏色；其所顯現的顏色，即相當於吸收光線的補色。吸收光線的波長、顏色及其補色間之關係，如表 1-1 所示。

表 1-1 吸收光線及其補色之關係

吸收	波 長 (mμ)	400~	425~	450~	490~	510~	530~	550~	590~	640~	730~	800~
光線	相當之 顏 色	無色	紫	靛	藍	藍綠	綠	黃綠	黃	橙	紅	紅紫
補 色		無色 紫外	綠黃 淺色	黃	橙	紅	紅紫	紫	靛	藍	藍綠	綠 深色

某一物質若僅僅吸收紫外線，則不會有顏色的感覺，但若一旦吸收可見光線，就會開始顯現顏色。當染料吸收可見光線最短波長之紫外線時，染色物呈綠黃色。又，當吸收最長波長之紅紫光線時，則呈綠色。如此所顯現之綠黃色，即稱為最淺色，綠色則稱為最深色。如表 1-1 所示，吸收光線自短

1) 染料被纖維吸收之後，雖用水洗滌，亦不容易脫落，此種性質，稱為染着性。

2 染料之合成與特性

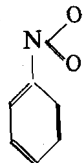
波長向長波長方向移動時，顏色亦自淺色轉移至深色。

另外，同一色相之染料，亦有濃淡之別。此乃與光線吸收量（吸收光線之強弱）有關，吸收光線量愈多者，其顯出之顏色則愈濃。

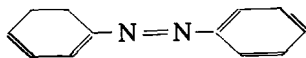
2. 發色團學說 德國化學家懷特（O.N. Witt）（1876），曾就有機化合物的顏色與化學構造間的關係，即對於引起發色的化學構造，作一總整理，發表了懷特的發色團學說（chromophor theory）。此學說極為重要，對於染料化學的進步，貢獻極大。

懷特認為：爲了使有機化合物發色，分子內必須含有硝基（nitro）、亞硝基（nitroso）、偶氮基（azo）、羰基（carbonyl）等不飽和基，這些不飽和基即稱爲發色團（chromophor）。又如芳香族化合物分子中若含有發色團，即成爲色素的母體，此即謂之發色體（chromogen）。

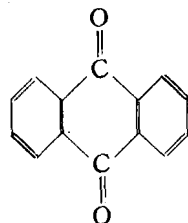
【例】



硝基苯
(Nitrobenzene)
(微黃色)



偶氮苯
(Azobenzene)
(橙色)

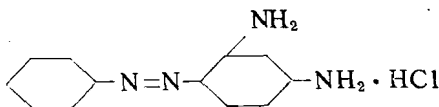


蒽醌
(Anthraquinone)
(黃色)

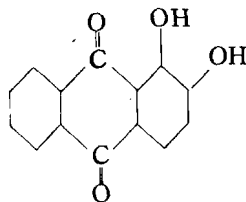
發色體一般僅呈黃色，其程度係屬淺色，對於纖維並無染着性。但若加上鹼性的胺基（amino）與酸性的羥基（hydroxy）等，因其各能造成鹽，故可使顏色變深，且具有染着性。懷特將這些能賦與發色體深色效果及染着性的原子團，稱爲助色團（auxochrome）。

依據發色團學說，必須在含有芳香族環的化合物上，連結數個發色團及助色團，才能夠形成染料。

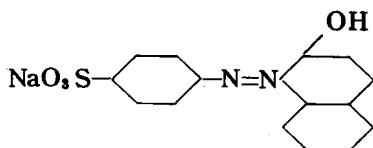
【例】



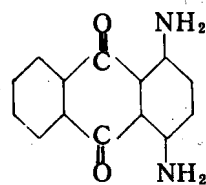
橘紅染料（2,4-二胺基偶氮苯）
(鹼性染料)
(Chrysoidine)



茜素染料（1,2-二羥基蒽醌）
(媒染染料)
(Alizarin)



橙色二號(對胺基苯磺酸與 2-萘酚偶合而成)
(酸性染料)
(Orange II).



紫色 R (1,4-二胺基蒽醌)
Cellitone
(Violet R)

表 1-2 發色團

乙烯鍵 ¹⁾	$>C=C<$
羰基(carbonyl)	$>C=O$
異氰基(isocyano)	$>C=N-$
氧偶氮基(azoxy)	$-N=N-O-$
硝基(nitro)	$-N\equiv O$
偶氮基(azo)	$-N=N-$
硫羰基(thiocarbonyl)	$>C=S$
亞硝基(nitroso)	$-N=O$

表 1-3 助色團

胺基(amino)	$-NH_2$	鹼性
羥基(hydroxy)	$-OH$	酸性
羧基(Carboxyl)	$-COOH$	酸性
磺酸基(sulfo)	$-SO_3H$	酸性

懷特所提倡之發色團學說，其後曾經多位化學家改進，並加擴充。如今所謂之發色團、助色團，見表 1-2 及表 1-3 所示。

染料的色調，受發色團的種類、數目、位置、結合狀態等影響極大。

表 1-4 發色團的種類及其吸收光線

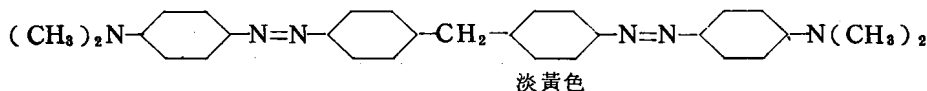
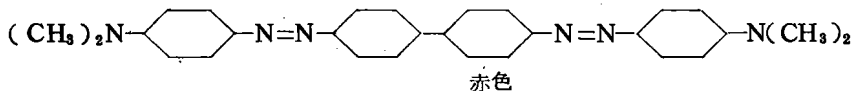
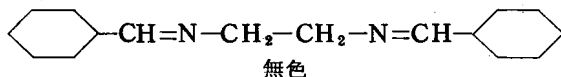
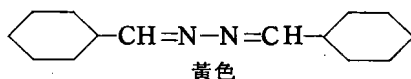
化 合 物	構 造 式	吸收光線的波長 (m μ)	發 色
1,2-二苯乙烯 (Stilbene)		295	無 色
苯甲脛縮苯胺 (Benzalaniline)		330	無 色
二苯甲酮 (Benzophenone)		330	無 色
偶氮苯 (Azo-benzene)		450	橙 色
二苯甲硫酮 (Thiobenzophenone)		620	藍 色

1) 分子內存在着數個共軛烯鍵者能發色。

4 染料之合成與特性

表 1-4 所示，即為因發色團種類不同，其發色亦異的例子。一般言之，發色團的數目愈多，或含有發色團共軛雙鍵的鏈愈長，則顏色愈深。另外，假若共軛雙鍵被—CH₂—，—O—，—NH—，—S—，—SO₂—，等基所隔離中斷，則會形成淺色或無色。

【例】



助色團中的胺基能賦與染料鹼性，經基則賦與酸性。兩者均有造成鹽的性質，例如—NH₂可與酸作用而成鹽，—OH則可藉H之被取代而成鹽。

磺酸基與羧基的深色效果雖然微弱，但能給與染料帶有酸性及水溶性。含有此等基的化合物，例如磺酸或羧酸的鈉鹽，即可溶於水。其溶解性亦隨—SO₃H，—COOH（尤其是一—SO₃H）數目的增多而加大。

胺基與經基有如下各種取代基。

【例】〔取代胺基〕 一般式 —NHR， —NR₂

（R 為烷基或芳基）

甲胺基（monomethyl amino group） —NHCH₃

二甲胺基（dimethyl amino group） —N(CH₃)₂

苯胺基（phenyl amino group） —NH—C₆H₅

〔取代經基〕 一般式 —OR

甲氧基（methoxy） —OCH₃

乙氧基（ethoxy） —OC₂H₅

以上各基的助色效果，按實驗所得的結果如下：

—OCH₃ < —OH < —NH₂ < —N(CH₃)₂ < —N(C₂H₅)₂ < —NHC₆H₅

3. 深色團與染色團 對於發色體內的發色團，能使其對光線的吸收，向較長波長方向移動的效果，稱為深色效果。反之，對光線的吸收，使其向較短波長方向移動的效果，則謂之淺色效果。

能夠達成深色效果的取代基。稱為深色團 (bathochrome)，如下所列。
 [深色團之例] $-\text{OH}$ ， $-\text{OCH}_3$ ， $-\text{OC}_2\text{H}_5$ ， $-\text{NH}_2$ ， $-\text{NHCH}_3$ ，
 $-\text{NHC}_2\text{H}_5$ ， $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ， $-\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ ， $-\text{NO}$ ，
 $-\text{COOH}$ ， $-\text{CH}_3$ ， $-\text{C}_2\text{H}_5$ ， $-\text{C}_6\text{H}_5$ ， $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ，
 $-\text{Cl}$ ， $-\text{Br}$ ， $-\text{I}$

一般對於同種類、同一位置的取代基而言，分子量愈大者，其深色效果愈為顯著。

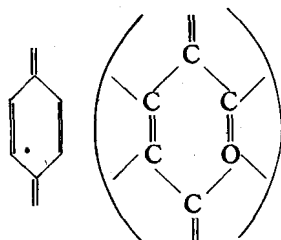
能夠達成淺色效果的取代基，稱為淺色團 (hypsochrome)，即如下述：

[淺色團之例] $-\text{COCH}_3$ (乙醯基)， $-\text{OCOCH}_3$ (乙醯氧基)
 $-\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ (乙醯亞胺基)
 $-\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ (苯甲醯基)

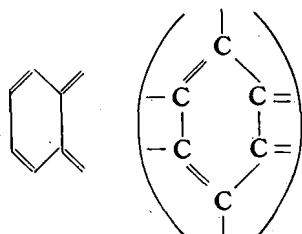
此外，3價N之胺基若成為銨鹽型 ($\text{R}-\text{NH}_3^+\cdot\text{Cl}^-$)，一般亦能達到深色效果。

4. 醌型學說 關於有機化合物的發色理論，1888年英國阿姆斯壯 (H. E. Armstrong)，發表如下的醌型學說 (quinone theory)。

即謂：為了使有機分子能夠發色，其分子內必須含有如下所示之醌型構造。

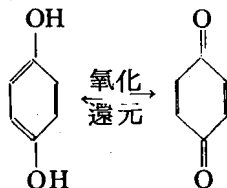


對醌型 (p-quinone)



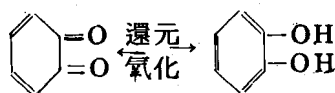
隣醌型 (o-quinone)

【例】



氫醌 (對苯二酚)
(hydroquinone)
(無色)

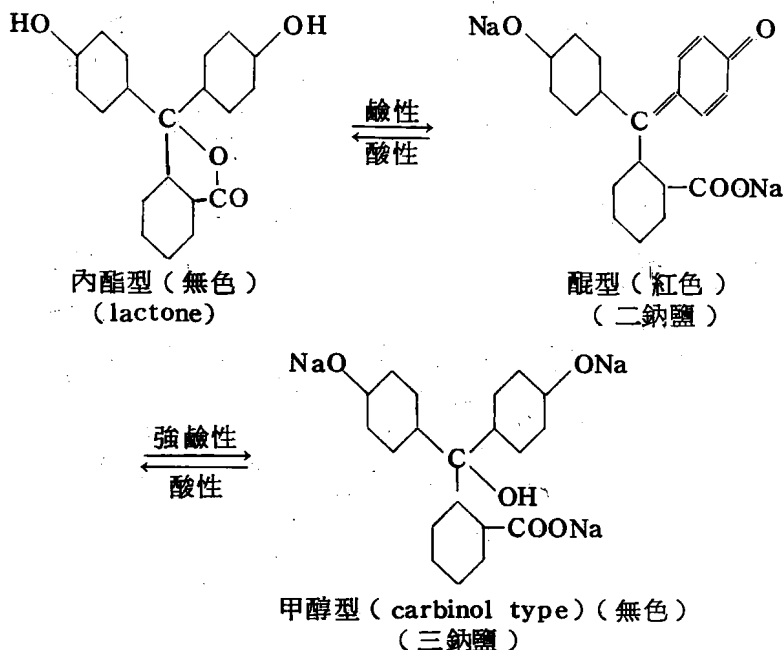
對醌 (1,4, 苯二醌)
(P-benzoquinone)
(黃色)



隣醌
(兒茶酚)
(C-benzoquinone) (catcehol)
(紅色) (無色)

隣苯二醌
(兒茶酚)

例如酚酞 (phenol-phthalein) (指示劑) 在酸性液中雖為無色，但在鹼性液中即變為紅色。此即由於內酯 (lactone) 型構造之化合物，會轉變成醌型構造，因之發色。



醌型學說在本質上仍可視為發色團學說之一部份。

以上所述之發色團學說、醌型學說，雖然尚難以完全說明染料的發色及染着的理論；但大體言之，直至今日在染料化學方面仍可適用。最近對於發色理論，已能以量子論為基礎，加以說明。

天然染料與合成染料

至十九世紀中葉為止，衣服着色的材料，均取自天然色素，而用此等天然染料以染着纖維。主要的天然染料如表 1-5 所示。

天然染料種類稀少，純度低，缺乏鮮明色相，且染法複雜，難以染出所期望的色澤。

自十九世紀末葉，用煤焦油 (Coal tar) 成分為原料合成為染料以來，合成染料 (即人造染料) 逐漸取代天然染料，如今絕大部份都已採用此類

合成染料。

1856 年，英國人柏金（W. H. Perkin），自煤焦油製得之粗製苯胺（含有甲苯胺），以重鉻酸鹽氧化而製成紫色鹼性染料—Mauve—，因而開始有了合成染料。此 Mauve 之發現，即為觸發合成染料發明的動機，其後遂有多種染料成功地以合成方法製成。

天然染料如表 1-5 所示，係自天然物中分離其含有色素的部份，或抽取其色素而得。

合成染料如表 1-6 所示，係以焦油（tar）製品，如苯（benzene）、甲苯（toluene）、



圖 1-1 柏金

表 1-5 天然染料之類別

類別	名稱	採取方法	色素主成分	應用染法	系 列
植 物 染 料	木 藍	將木藍葉發酵、氧化，再行固化成圓狀。	靛藍（indigo）	還原	靛藍系（indigoid）
	茜 草	將茜草根部分以水浸出。	茜素（alizarin）	媒染	蒽醌系（anthraquinone）
	紫草根	紫草的根部。	莽草寧（shikonin）	媒染	萘醌系（naphthaquinone）
	蘇木（蘇木精結晶）（logwood）	浸取蘇木樹之木質部，再氧化而成浸出液或結晶	蘇木紫（hematoxylin）（氧化）蘇木紅（hema tein）	媒染	吡喃系（pyran）
	兒 茶（catechu）	兒茶木部的浸出液。	兒茶酸（catechine）	媒染	吡喃系
	黃顏木（fustic）	其枝幹浸出液濃縮凝固（桑之一種）	桑色素（morin）	媒染	黃素系（flavin）
	鬱 金	鬱金根部之粉末	薑黃素（curcumin）	直接	桂皮醌系（cinnamoyl）
	紅 花	自紅花瓣浸出，固化。	紅花素（carthamin）	直接	桂皮醌系
動物染料	胭脂	自胭脂蟲之乾燥粉末中浸出。	胭脂蟲酸（carminic acid）	媒染	蒽醌系

萘 (naphthalene)、蒽 (anthracene) 等芳香族化合物為主要原料，經磺酸化、硝化及其它化學反應（單元反應），以製造各種中間物，再進而將此等中間物依適當的組合及反應製成染料。

表 1-8 合成染料的反應系統

原 料	化 學 反 應	中 間 物	化 學 反 應	染 料
主原料—芳香族化合物 (焦油製品)	鹵化，磺酸化 堿化，硝化	鹵化合物，磺酸化化合物 酚類，萘酚類	偶氮化 偶合 縮合	各種染料
副原料—脂肪族化合物 、無機藥劑	胺基化，氧化 縮合，加水分解等	硝基化合物，胺基化合物， 醛類，羧類，酮類， 醌類等	氧化 硫化 其他	

若以直接黑 GX (Direct Black GX) 染料為例，其製造流程圖 (flow sheet) 如下：

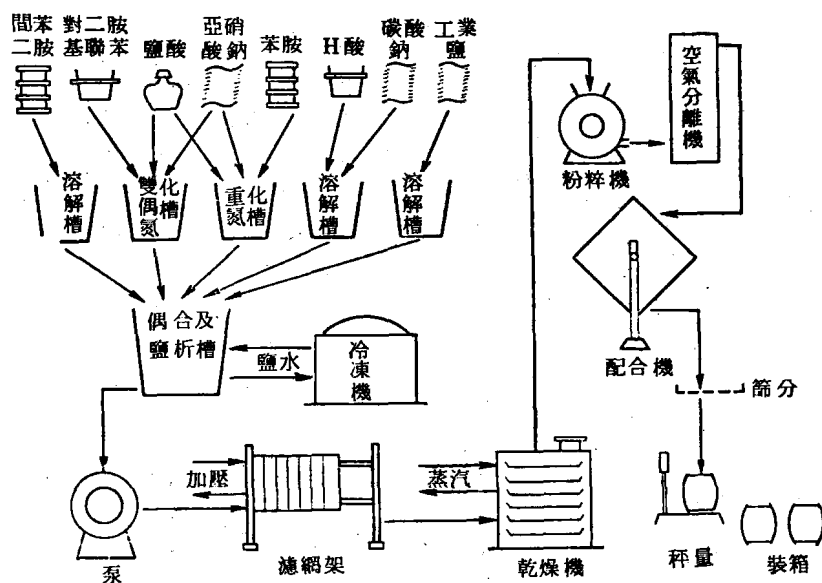


圖 1-2 直接黑 GX 之製造流程圖

合成完畢之染料，爲了再提高其商品價值，於必要時仍可進行如下所述之加工處理。①使粉粒外表更形美觀。②配色（混合數種染料，使其與樣品同色）。③摻入助劑（使濃度適當，且分散良好）。④微粒子化。

合成染料之分類

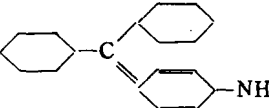
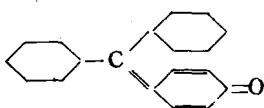
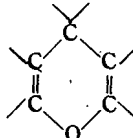
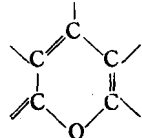
合成染料可按以下二種方法分類：

- 1) 依化學構造分類
- 2) 依染色的性質分類

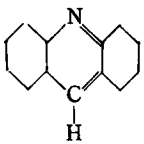
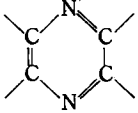
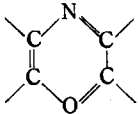
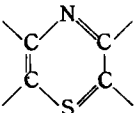
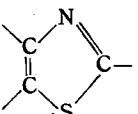
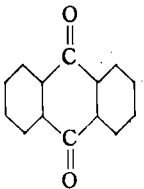
前者以染料合成觀點而言，甚爲便利，後者在實用上較具價值，在生產統計方面也可使用。

1. 依化學構造分類 主要係以發色團或發色體爲基礎分類。主要染料的類別如表 1-7 所示。

表 1-7 依染料的化學構造分類

	類 別	化學構造(發色團、發色體、發色團的集合體、基礎骨架)
1	硝基染料 (Nitro-)	$\text{—N} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \end{array}$
2	亞硝基染料 (Nitroso-)	—N=O
3	偶氮染料 (Azo)	—N=N—
4	偶氮染料 (Azoic) (萘酚染料, Naphthol)	—N=N— (構成於纖維上)
5	三苯甲烷染料 (Triphenyl methane)	 (Fuchsoneimine)  (品紅酮) (Fuchsone)
6	二苯駢嘖喃染料 (Xanthene) (Dibenzopyran)	 或  (二苯駢嘖喃環)

10 染料之合成與特性

7	吡啶染料 (Acridine)	 (吡啶)
8	吡嗪染料 (Azine)	 (吡嗪環) (二氮陸圓)
9	噁嗪染料 (Oxazine)	 (噁嗪環) (氧氮二烯陸圓)
10	噻嗪染料 (Thiazine)	 (噻嗪環) (硫氮二烯陸圓)
11	噻唑染料 (Thiazole)	 (噻唑環) (硫氮二烯伍圓)
12	硫化染料 (Sulfide)	噻嗪、噁嗪、噻唑環 $-S-S-S-$ (S之連鎖)
13	蒽醌染料 (Anthraquinone)	 (蒽醌)
14	靛藍染料 (Indigoid)	