

第一章 染料概述

第一节 有机染料与颜料的概念

染料是能将纤维或其他基质染成一定颜色的有色有机化合物。染料主要用于纺织物的染色和印花，它们大多可溶于水，或通过一定的化学剂处理在染色时转变成可溶状态。染料可直接或通过某些媒介物质与纤维发生物理或物理化学的结合而染着在纤维上。有些染料不溶于水而溶于醇、油，可用于油蜡、塑料等物质的着色。

颜料是不溶于水和一般有机溶剂的有机或无机有色化合物。它们主要用于油漆、油墨、橡胶、塑料以及合成纤维原液的着色，也可用于纺织品的染色及印花。颜料本身对纤维没有染着能力，使用时借助某些高分子物（粘合剂）的作用，将颜料的微小颗粒粘着在纤维的表面或内部。

染料主要的应用领域是各种纤维的着色，同时也广泛地应用于塑料、橡胶、油墨、皮革、食品、造纸等工业。颜料的主要应用领域是油墨，约占颜料产量的 $1/3$ 其次为涂料、塑料、橡胶等工业。同时，在合成纤维的原浆着色、织物的涂料印花及皮革着色中也有比较广泛的应用。

近年来，有机染料在光学和电学等方面的特性逐渐为人们所认识，它的应用正在逐步向信息技术、生物技术、医疗技术等现代高科技领域中渗透。

第二节 有机染料的发展史

很早以前，人类就开始使用来自植物和动物体的天然染料对毛皮、织物和其他物品进行染色。我国也是世界上最早使用天然染料的国家之一，靛蓝、茜素、五倍子、胭脂红等是我国最早应用的动、植物染料。这些染料虽然历史悠久，但品种不多，染色牢度也较差。

真正染料工业应该从 1856 年由年仅 18 岁的英国化学家 Perkin 发现第一个合成染料——苯胺紫开始，发展至今已有近一百五十年的历史。当时由于纺织工业的发展，对染料提出了迫切的需要，而天然染料在数量和质量上远不能满足需要；加上煤焦油中发现了有机芳香族化合物，提供了合成染料所需的各种原料，同时四价碳（1858 年）和苯结构（1856 年）理论模型的确立，使人们能够通过染料分子的结构设计有目的地合成染料。正是由于上述几个契机，促成了现代染料工业的产生和发展。

在此之后，各种合成染料相继出现。如 1868 年 Graebe 和 Liebermann 阐明了茜素（1,2-二羟基蒽醌）的结构并合成出了这一金属络合染料母体，1890 年人工合成出靛蓝，1901 年 Bohn 发明了还原蓝即所谓阴丹士林蓝，20 世纪 20 年代出现了分散染料，30 年代产生了酞菁染料和 50

年代又产生了活性染料等。合成纤维的快速发展，更促进了各类染料的研究和开发，各国科学家先后合成出上万种染料分子，其中实际应用的染料已达千种以上，许多国家建立了染料工业，并成为精细化工领域中的一个重要分支。

进入 20 世纪 70 年代，染料工业的发展已转向寻找最佳的制备路线和最经济的应用方法的方向上，同时，染料和颜料在新的非染色领域（如功能染料）中的应用也变得越来越重要。近年来，染料和涂料在制备和应用过程中的环境保护问题为各国广泛重视，这些都可为染料工业的发展带来新的契机。

我国染料工业在过去的 50 年中取得了长足的进步，已形成了门类齐全及科研、生产和应用服务健全的工业体系，可生产一千二百余种产品，常年生产的染料品种在六七百个，其中超过一百个品种的染料有分散染料、活性染料和酸性染料。1997 年，我国染料总产量首次突破 25 万吨，列世界第一位。目前，我国是世界上第一大染料出口国，年出口量占世界贸易量的五分之一以上。但同时必须看到，尽管我国的染料工业已在相当大程度上满足了国内市场的需要，而且染料的大量出口已成为我国染料工业的发展重点，但目前无论在染料品种还是产品质量上，与发达国家相比还有一定的差距，特别是高档染料仍需进口。今后染料行业的发展重点为：天然染料、染料商品化技术和开发新的环保合成工艺。

我国现有有机颜料产品品种约一百二十种，已成为世界上重要的有机颜料生产国和出口国。今后的发展趋势是大力开发大分子、耐高温、易分散、无毒性的高档有机颜料新品种，努力发展颜料商品化技术。

第三节 染料的分类及命名

一、染料的分类

染料按其结构和应用性能有两种分类方法。根据染料的应用性能、使用对象、应用方法来分类称为应用分类，根据染料共轭发色体的结构特征进行分类称为结构分类。同一种结构类型的染料，某些结构的改变可以产生不同的染色性质，而成为不同应用类型的染料；同样，同一应用类型的染料可以有不同的共轭体系（如偶氮、蒽醌等）结构特征，因此应用分类和结构分类常结合使用。为了方便染料的使用，一般商品染料名称大都采用应用分类，而为了研究讨论方便，则常采用结构分类。

（一）按化学结构分类

在染料的分子结构中都具有共轭体系。按照这种共轭体系结构的特点，染料的主要类别有：

1. 偶氮染料

偶氮染料为含有偶氮基（ $-\text{N}=\text{N}-$ ）的染料。

2. 蒽醌染料

蒽醌染料包括蒽醌和具有稠芳环的醌类染料。

3. 芳甲烷染料

根据一个碳原子上连接的芳环数的不同, 芳甲烷染料可分为二芳甲烷和三芳甲烷两种类型。

4. 靛族染料

靛族染料为含有靛蓝和硫靛结构的染料。

5. 硫化染料

硫化染料为由某些芳胺、酚等有机溶剂和硫、硫化钠加热制得的染料, 需在硫化钠溶液中染色。

6. 酞菁染料

酞菁染料为含有酞菁金属络合结构的染料。

7. 硝基和亚硝基染料

含有硝基($-\text{NO}_2$)的染料称为硝基染料, 含有亚硝基($-\text{NO}$)的染料称为亚硝基染料。

此外还有其他结构类型的染料, 如甲川和多甲川类染料、二苯乙烯类染料以及各种杂环染料等。

(二 按应用性能分类)

用于纺织品染色的染料按应用性能大致可分为以下几类:

1. 直接染料(direct dyes)

直接染料是一类可溶于水的阴离子染料。它们的分子中大多含有磺酸基, 有的则具有羧基, 染料分子与纤维素分子之间以范德华力和氢键相结合。主要用于纤维素纤维的染色, 也可用于蚕丝、纸张、皮革的染色。

2. 酸性染料(acid dyes)

酸性染料是一类可溶于水的阴离子染料。染料分子中含磺酸基、羧基等酸性基团, 通常以水溶性钠盐存在, 在酸性浴中可以与蛋白质纤维分子中的氨基以离子键结合, 故称为酸性染料。常用于蚕丝、羊毛和聚酰胺纤维(锦纶)以及皮革染色。也有一些染料, 其染色条件和酸性染料相似, 但需要通过某些金属盐的作用, 在纤维上形成螯合物才能获得良好的耐洗性能, 称为酸性媒染染料。还有一些酸性染料的分子中具有螯合金属离子, 含有这种螯合结构的酸性染料叫作酸性含媒染料。适宜于在中性或弱酸性染浴中染色的酸性含媒染料往往称为中性染料, 它们也可用于聚乙烯醇缩甲醛纤维(维纶)的染色。

3. 阳离子染料(cationic dyes)

染料分子可溶于水, 呈阳离子状态, 故称阳离子染料, 主要用于聚丙烯腈纤维(腈纶)的染色。因早期的染料分子中具有碱性基团, 常以盐形式存在, 可溶于水, 能与蚕丝等蛋白质纤维分子以盐键形式相结合, 故又称为碱性染料或盐基染料。

4. 活性染料(reactive dyes)

活性染料又称为反应性染料。在这类染料分子结构中带有活性基团, 染色时能够与纤维分子中的羟基、氨基发生共价结合而牢固地染着在纤维上。主要用于纤维素纤维纺织品的染色和

印花，也能用于羊毛和锦纶的染色。

5. 不溶性偶氮染料 (azoic dyes)

在染色过程中由重氮组分(色基)和偶合组分(色酚)直接在纤维上反应生成不溶性色淀而染着，这种染料称为不溶性偶氮染料。其中，重氮组分是一些芳伯胺的重氮盐，偶合组分主要是酚类化合物。这类染料主要用于纤维素纤维的染色和印花。由于染色时需冰的冷却条件下($0\sim 5^{\circ}\text{C}$)进行，故又称为冰染染料。

6. 分散染料 (disperse dyes)

分散染料分子中不含水溶性基团，染色时染料以微小颗粒的稳定分散体对纤维进行染色，故称为分散染料。主要用于各种合成纤维，如涤纶、锦纶等的染色。

7. 还原染料 (vat dyes)

还原染料不溶于水。染色时，它们在含有还原剂的碱性溶液中被还原成可溶性的隐色体钠盐后上染纤维，染色后再经过氧化重新成为不溶性染料而固着在纤维上。主要用于纤维素纤维的染色、印花，少量用于丝、毛的染色，各项牢度优良。

8. 硫化染料 (sulphur dyes)

硫化染料和还原染料相似，也是不溶于水的染料。染色时，它们在硫化碱溶液中被还原为可溶状态，上染纤维后，经过氧化便又成不溶状态固着在纤维上。这类染料主要用于纤维素纤维的染色。

9. 缩聚染料 (polycondensation dyes)

缩聚染料是最近二十年来发展起来的一类染料，可溶于水。它们在纤维上能脱去水溶性基团而发生分子间的缩聚反应，成为相对分子质量(分子量)较大的不溶性染料而固着在纤维上。目前，此类染料主要用于纤维素纤维的染色和印花，也可用于维纶的染色。

10. 荧光增白剂 (fluorescent whitening agents)

荧光增白剂上染到纤维、纸张等基质后，能吸收紫外线，发射蓝色光，从而抵消织物上因黄光反射量过多而造成的黄色感，在视觉上产生洁白、耀目的效果。不同品种的荧光增白剂可用于不同种类纤维的增白。

此外，还有用于纺织品的氧化染料(如苯胺黑)、溶剂染料、丙纶染料以及用于食品的食品染料和用于油漆等其他工业的有机颜料等。

二、染料的命名

染料通常是分子结构较复杂的有机芳香族化合物，若按有机化合物系统命名法来命名较复杂，而且商品染料中还会含有异构体以及其他添加物，同时，学名也不能反映出染料的颜色和应用性能，因此必须给予专用的染料名称。我国对染料采用统一命名法，按规定，染料名称由三部分组成：第一部分为冠称，表示染料的应用类别，又称属名；第二部分是色称，表示染料色泽的名称；第三部分是词尾，以拉丁字母或符号表示染料的光色、形态及特殊性能和用途。由于我国还

使用部分进口染料，有些品种一直沿用国外的商品名称，这里也将国外某些厂商的命名作适当的说明。

（一）冠称

冠称是根据染料的应用对象、染色方法以及性能来确定的。我国的冠称有 31 种，如直接、直接耐晒、直接铜盐、直接重氮、酸性、弱酸性、酸性络合、酸性媒介、中性、阳离子、活性、毛用活性、还原、可溶性还原、分散、硫化、可溶性硫化、色基、色酚、色盐、快色素、氧化、缩聚、混纺等。

国外的染料冠称基本上相同，但常根据各国厂商而异。

（二）色称

色称即色泽名称，表示染料的基本颜色。我国采用了 30 个色称，如嫩黄、黄、金黄、深黄、橙、大红、红、桃红、玫红、品红、红紫、枣红、紫、翠蓝、湖蓝、艳蓝、深蓝、绿、艳绿、深绿、黄棕、红棕、棕、深棕、橄榄绿、草绿、灰、黑等。颜色的名称一般可加适当的形容词，如“嫩”、“艳”、“深”三个字，而取消了过去习惯使用的“淡”、“亮”、“暗”、“老”、“浅”等形容词，但由于习惯，至今还仍沿用。有时还以天然物的颜色来形容染料的颜色，如“天蓝”、“果绿”、“玫瑰红”等。

（三）词尾（尾注）

有不少染料，其冠称与色称虽然都相同，但应用性能上尚有差别，故常用词尾来表示染料色光、牢度、性能上的差异，写在色称的后面。我国根据大多数国家的习惯，并结合我国使用情况，用符号代表染料的色光、强度（力份）、牢度、形态、染色条件、用途以及其他性能，而外国有些厂商的染料词尾是任意附加的，不一定具有确切的意义。我国使用的词尾常用一个或几个大写的拉丁字母来表示，常用符号代表的意义概述如下：

1. 表示色光和颜色品质的常用符号

表示色光和颜色的常用符号：

B(blue)——带蓝光或青光；

G(德语中 gelb 为黄色，grün 为绿色)——带黄光或绿光；

R(red)——带红光。

表示色品质的常用符号：

F(fine)——色光纯；

D(dark)——深色或色光稍暗；

T(talish)——深色。

2. 表示性质和用途的常用符号

C(chlorine, cotton)——耐氯 棉用；

I(indanthren)——相当于士林还原染料坚牢度；

K(德语 kalt)——冷染（国产活性染料中 K 代表热染型）；

L(light, leveling)——耐光牢度或匀染性好；

M(mixture)——混合物（国产染料 M 表示含双活性基）；

N(new, normal)——新型或标准；

P(printing)——适用于印花；

X(extra)——高浓度（国产染料中 X 代表冷染型）。

有时可用两个或多个字母来表明色光的强弱或性能差异的程度，如 BB、BBB 分别可写成 2B、3B 其中 2B 较 B 色光稍蓝，3B 较 2B 更稍蓝，以次类推。同样，LL 比 L 有更高的耐光性能。但需注意，各国染料厂由于标准不同，故各厂商之间所用的符号难以比较。

3. 表明染料形态、强度、力份的常用符号

pdr(powder)——粉状；

gr. (grains)——粒状；

liq. (liquid)——液状；

pst(paste)——浆状；

s. f. (supra fine)——超细粉。

染料强度、力份是按一定浓度的染料作标准，以它为 100%。若染料的强度比标准染料浓一倍，则其强度为 200%，以次类推，所以染料的强度通常是一个相对数字。

有时对不同类型的同一类染料，常在词尾前用字母来区别，并用短线“—”分开，如活性艳红 X—3B、活性艳红 K—3B 等。

目前我国染料命名法还存在不少问题，许多词尾符号尚未有统一的意义，有时还借用外国商品牌号，没有统一型号，因此不能满足国内染料工业发展的需要，尚需进一步简化统一。

第四节 染料的商品加工

原料经过混合、研磨，并加以一定数量的填充剂和助剂加工处理成商品染料，使染料达到标准化的过程称为染料商品化。染料商品化加工对稳定染料成品的质量、提升染料的应用性能和产品质量至关重要。

染料可加工成粉状、超细粉状、浆状、液状和粒状商品。浆状不便于运输，长期储存易发生浓度不均现象。某些染料做成液状既应用方便，节约能量，又可改善劳动强度。根据染料种类、品种不同而定出一定规格，粉状和粒状一般规定细度，通过一定目的筛网用质量分数来表示，同时说明外观的色泽。

在染料商品加工过程中，为了获得某些效果，往往选用各种助剂，这些助剂在染料应用时可以帮助染料或纤维润湿、渗透，促使染料在水中均匀分散，使染色或印花过程顺利进行。

对非水溶性染料如分散染料、还原染料要求能在水中迅速扩散，成为均匀稳定的胶体状悬浮液，染料颗粒的平均粒径在 $1\ \mu\text{m}(10^{-6}\ \text{m})$ 左右。因此，在商品化加工过程中加入扩散剂、分散剂和润湿剂等一起进行研磨，达到所要求的分散度后，加工成液状或粉状产品，最后进行标准化混合。

直接染料主要用硫酸钠做填充剂，溶解性较差的直接染料常常再加入纯碱以提高其溶解性。倘若溶解度低，还需增加磷酸氢二钠。

酸性染料一般用硫酸钠做填充剂，不易溶解的品种，加纯碱以增加染料的溶解。阳离子染料可用白糊精做填充剂。国外活性染料商品用的填充剂种类很多，但国内在这方面的研究尚需加强。中性染料用于染维纶时一般加扩散剂。溶靛素本身是可溶性的，常加碱性稳定剂。

第五节 染色牢度

经过染色、印花的纺织品，在服用过程中要经受日晒、水洗、汗浸、摩擦等各种外界因素的作用。染色、印花以后，有的纺织品还要经过另外一些后加工处理（如树脂整理等）。在服用过程中或加工处理过程中，纺织品上的染料经受各种因素的作用而在不同程度上能保持其原来色泽的性能叫作染色牢度。

染料在纺织品上所受外界因素作用的性质不同，就有各种相应的染色牢度，例如日晒、皂洗、气候、氯漂、摩擦、汗渍、耐光、熨烫牢度以及毛织物上的耐缩绒和分散染料的升华牢度等。纺织品的用途不同或加工过程不同，它们的牢度要求也不一样。为了对产品进行质量检验，参照国际纺织品的测试标准，我国制定了一系列染色牢度的测试方法。纺织品的实际服用情况比较复杂，这些试验方法只是一种近似的模拟。

日晒牢度分 8 级。1 级为最低，8 级为最高。每级有一个用规定的染料染成一定浓度的蓝色羊毛织物标样。它们在规定条件下日晒，发生褪色所需的曝晒时间大致逐级成倍地增加。这些标样称为蓝色标样。测定试样的日晒牢度时，将试样和八块蓝色标样在同一规定条件下进行曝晒，观察其褪色情况和哪一个标样相当而评定其日晒牢度。

蓝色标样系将羊毛织物用表 1-1 所列染料按规定浓度染色制成。

表 1-1 蓝色标样所用染料及其结构类别

级 别	染料 (染料索引编号)	结构类别
1	酸性蓝 104	三芳甲烷类
2	酸性蓝 109	三芳甲烷类
3	酸性蓝 83	三芳甲烷类
4	酸性蓝 121	吖嗪类
5	酸性蓝 47	蒽醌类
6	酸性蓝 23	蒽醌类
7	暂溶性还原蓝 5	靛类
8	暂溶性还原蓝 8	靛类

皂洗牢度分 5 级。以 5 级为最高，在规定条件下皂洗后，色泽看不出有什么变化；1 级最

低,褪色最严重。测定试样皂洗牢度时,将试样按规定条件进行皂洗(根据品种的不同,皂洗温度一般分为 40℃、60℃、95℃ 三种),经淋洗、晾干后,和衡量褪色程度的灰色标准样卡(褪色样卡)对照而评定。在试验时,还可以将试样和一块白布缝叠在一起,经过皂洗以后,根据白布沾色的程度和衡量沾色的灰色标样对照,评定沾色牢度级别。5 级表示白布不沾色,1 级沾色最严重。

汗渍牢度的定级方法和皂洗牢度一样,也分为 5 级,也有褪色和沾色两种测试方法。

摩擦有干、湿两种摩擦情况。试验时按规定条件将白布和试样摩擦,按原样褪色和白布沾色情况分别与褪色、沾色灰色样卡对照而评定级别。

其他染色牢度一般也分为 5 级。

评定染料的染色牢度应将染料在纺织品上染成规定的色泽浓度才能进行比较。这是因为色泽浓度不同,测得的牢度是不一样的。例如浓色试样的日晒牢度比淡色的高,摩擦牢度的情况与此相反。为了便于比较,应将试样染成一定浓度的色泽。主要颜色各有一个规定的标准浓度参比标样。这个浓度写为“1/1”染色浓度。一般染料染色样卡中所载的染色牢度都注有“1/1”、“1/3”等染色浓度。“1/3”的浓度为“1/1”标准浓度的 1/3。

第六节 《染料索引》简介

除了少数天然染料外,现代纺织品加工中所用的染料和颜料都是化学合成产品。《染料索引》(Colour Index 缩写为 C.I.)是一部国际性的染料、颜料品种汇编。它将世界各主要染料生产企业的商品,分别按照它们的应用性能和化学结构归纳、分类、编号,逐一说明它们的应用特性,列出结构式,有些还注明合成方法,并附有同类商品名称对照表。

目前我国广泛使用的是 1971 年出版的第三版及 1975 年出版的增订本(1999 年出版了合订光盘检索版)第三版染料索引共分五卷 增订本两卷 共收集染料品种近八千种 对每一种染料详细地列出了它的应用分类类属、色调、应用性能、各项牢度等级、在纺织及其他方面的用途、化学结构式、制备途径、发明者、有关资料来源以及不同商品名称等。以下就其编排加以介绍。

第一、二、三卷 按染料应用分类分成 20 大类〔如酸性、不溶性偶氮偶合组分、碱性染料(阳离子染料)、直接染料、分散染料、荧光增白剂、食品染料、媒染染料、颜料、活性染料、溶剂染料、硫化染料和还原染料等〕并在各类染料中将颜色划分为 10 类(黄、橙、红、紫、蓝、绿、棕、灰、黑、白)然后再在同一颜色下 对不同染料品种编排序号 称为“染料索引应用类属名称编号”。例如 卡普隆桃红 BS(C.I. Acid Red 138)、分散藏青 H—2GL(C.I. Disperse Blue 79)、还原蓝 RSN(C.I. Vat Blue 4)。

在这三卷中还以表格形式给出了应用方法、用途、较重要的牢度性质和其他基本数据。

第四卷对已明确化学结构的染料品种,按化学结构分类分别给以“染料索引化学结构编号”结构未公布的染料无此编号。例如 卡普隆桃红 BS(C.I. 18073)、分散藏青 H—2GL(C.I.

11345)、还原蓝 RSN(C.I.69800) 。在这卷中还列出了一些染料的结构式、制造方法概述和参考文献(包括专利)。第一、二、三卷和第四卷之间的内容是交错参考、相互补充的。

第五卷为索引,包括各种牌号染料名称对照、制造厂缩写、牢度试验的详细说明、专利索引以及普通名词和商业名词的索引。

1975 年出版的增订本与第三版编排形式相同,只是压缩在一起进行编排。

国外染料名称非常繁杂,通过“染料索引”的两种编号,便能查出某染料品种的结构、色泽、性能、来源、染色牢度以及其他可供参考的内容,在各地的刊物和资料中也广泛采用染料索引号来表示某一染料。

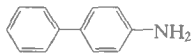
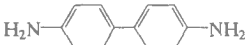
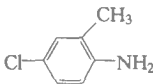
第七节 禁用染料

禁用染料是指某些染料因在生产制造过程中的劳动保护问题而被禁止生产,如苯胺黑在生产过程中会产生有毒物质而被明令禁止生产。而现在指可以通过一个或多个偶氮基分解出有害芳香胺的染料。目前常用染料中涉及的总共有 240 种(含涂料)这些禁用染料在整个染料种类中占有很重要的比例,再加之配色的需要,纺织品上含有禁用染料的比例就更大。

一、偶氮染料

近些年来,有关芳香胺偶氮染料的致癌性备受关注。因为某些染料可能会从纺织品转移到人的皮肤上,特别是染色牢度不佳时,在细菌的生物催化作用下,皮肤上已沾有的染料可能发生还原反应并释放出 22 种致癌芳香胺,然后这些致癌物透过皮肤扩散到人体内,经过人体的代谢作用使细胞的脱氧核糖核酸(DNA)发生结构与功能的变化,成为人体病变的诱发因素,从而诱发癌症或引起过敏。为此,德国政府在 1994 年 7 月 15 日颁布了一项禁止使用以 22 种中间体(见表 1-2)为原料制造偶氮染料的法律。这些染料属于禁用染料。通过严格测试,规定织物上允许含有致癌芳香胺为 30 mg/kg。实际上,只要用这些禁用染料进行印染加工,织物上的被分解芳香胺肯定超过这一指标。

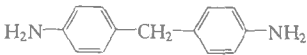
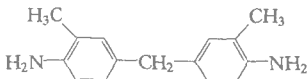
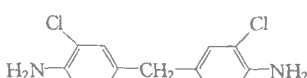
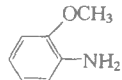
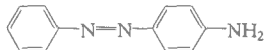
表 1-2 染料禁用的中间体

序号	英文名	中文名	结构式
1	4-aminodiphenyl	4-氨基联苯	
2	4,4'-diaminodiphenyl	联苯胺	
3	p-chloro-o-toluidine	对氯邻甲苯胺	

续表

序号	英文名	中文名	结构式
4	2-naphthylamine	2-萘胺	
5	p-chloroaniline	对氯苯胺	
6	o-toluidine	邻甲苯胺	
7	2,4-diaminoanisole	2,4-二氨基苯甲醚	
8	2,4-diaminotoluene	2,4-二氨基甲苯	
9	2-amino-4-nitrotoluene	2-氨基-4-硝基甲苯	
10	2-methoxy-5-methylaniline	2-甲氧基-5-甲基苯胺	
11	2,4,5-trimethylaniline	2,4,5-三甲基苯胺	
12	o-tolidine	邻联甲苯胺	
13	o-dianisidine	联大茴香胺	
14	3,3'-dichlorobenzidine	3,3'-二氯联苯胺	
15	o-aminoazotoluene	4,4'-二氨基-3,3'-二甲基偶氮苯	
16	4,4'-oxydianiline	4,4'-二氨基二苯醚	
17	4,4'-thiodianiline	4,4'-二氨基二苯硫醚	

续表

序号	英文名	中文名	结构式
18	4, 4' - diaminodiphenylmethane	4, 4' - 二氨基二苯甲烷	
19	3, 3' - dimethyl - 4, 4' - diaminodiphenylmethane	3, 3' - 二甲基 - 4, 4' - 二氨基二苯甲烷	
20	4, 4' - methylenebis - (2 - chloroaniline)	3, 3' - 二氯 - 4, 4' - 二氨基二苯甲烷	
21	<i>o</i> - aminoanisole	邻氨基苯甲醚	
22	<i>p</i> - aminoazobenzene	对氨基偶氮苯	

纺织行业所使用的染料大约 70% 为偶氮染料，大约有二千多种结构不同的偶氮染料。这 22 种中间体所涉及的偶氮染料品种达 240 种，其中被德国政府禁止使用的有 118 种。被禁用的偶氮染料都是纺织行业中极为常用的染料，包括直接染料 77 种、分散染料 6 种、酸性染料 25 种、冰染染料 6 种、碱性染料 4 种。欧洲经济联盟、瑞士、美国以及亚洲许多国家也相继提出禁止生产和进口使用禁用偶氮染料染色的纺织品、皮革制品和鞋类，并停止上述纺织品、皮革制品和鞋类的市场销售。这一举措对全世界的染料制造业以及人们的日常生活造成了巨大的影响。为此，国外许多公司都致力于禁用染料代用品的研究和产业化工作。一方面大量开发联苯胺类型中间体的代用品（双胺类化合物）以及邻甲苯胺或邻氨基苯甲醚的代用品，另一方面寻找经济可行的工业化路线，生产出对人体无害的中间体及其性能优良的染料来满足市场要求。我国印染业对替代染料的开发研制工作也处在积极摸索阶段，并取得了一定的进展。

二、致敏染料

致敏染料是指某些会引起人体或动物的皮肤、黏膜或呼吸道过敏的染料。染料的过敏性并非其必然的特性，而仅是其毒理学的一个内容。有专家将染料直接接触人体的过敏性分成六类：

1. 强过敏性染料

强过敏性染料，即直接接触的病人发病率高，皮肤接触试验呈阳性的染料。

2. 较强过敏性染料

较强过敏性染料，即有多起过敏性病例或多起皮肤接触试验呈阳性的染料。

3.一般过敏性染料

一般过敏性染料，即发现过敏性病例较少的染料。

4.轻微过敏性染料

轻微过敏性染料，即仅发现一起过敏性病例或较少皮肤接触试验呈阳性的染料。

5.很轻微过敏性染料

很轻微过敏性染料，即仅有一起皮肤接触试验呈阳性的染料。

6.无过敏性染料

无过敏性染料，即与皮肤接触试验呈阴性的染料。

大量研究表明，目前市场上初步确认的过敏性染料有 28 种（但不包括部分对人体具有吸入过敏和接触过敏反应的活性染料）其中有 23 种分散染料，2 种直接染料，2 种阳离子染料和 1 种酸性染料。这类染料主要用于聚酯、聚酰胺和醋酯纤维的染色。在生态纺织品监控项目中的分散染料 其中的 17 种早期用于醋酯纤维的染色。

三、致癌染料

致癌染料是指染料未经还原等化学变化即能诱发人体癌变的染料，其中最著名的品红（C.I. 碱性红 9）染料早在一百多年前已被证实与男性膀胱癌的发生有关联。目前市场上已知的致癌染料有 14 种 其中分散染料 3 种 直接染料 3 种 碱性染料 3 种 酸性染料 2 种和溶剂型染料 3 种。然而，生态纺织品监控的仅有 8 种。

第二章 中间体及重要的单元反应

第一节 引言

合成染料是最早发展起来的有机合成工业，其品种虽然非常多，但主要是由为数不多的几种芳烃（苯、甲苯、二甲苯、萘和蒽醌等）作为基本原料而制得。从这些基本原料开始，要先经过一系列化学反应把它们制成各种芳烃衍生物，然后再进一步合成染料。习惯上，将这些还不具有染料特性的芳烃衍生物叫作“染料中间体”，简称“中间体”或“中料”。

随着化学工业的发展，中间体的应用范围日益广泛，现在不仅用于染料的制备，而且还用于合成纤维、塑料、农药、医药、炸药及其稳定剂、有机颜料、照相试剂、增塑剂、抗氧剂、紫外线吸收剂、橡胶的防老剂和硫化促进剂、纺织印染助剂、香料和防腐剂等各种物质的制备。由此可见，中间体工业是十分重要的。

从芳香族原料制得的中间体虽然品种繁多，但从分子结构看，它们大多数是在芳烃环上含有一个或多个取代基的芳烃衍生物。重要的取代基有： $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $>\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $=\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 等。它们对染料的颜色、溶解度、化学性质和染色性能均具有显著的影响。

为了构成染料的共轭体系并在分子中引入或形成上述各种取代基团，苯、甲苯、萘、蒽醌、蒽、苝、吡啶等有机原料要经过磺化、硝化、卤化、氨化（引入氨基）、羟基化、还原、氧化、烷化、柯尔培（Kolbe）、弗-克（Friedel-Craft）、偶合等反应才能合成染料。

这些反应主要可归纳为三类反应，其一是通过亲电取代使芳环上的氢原子被 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 、 $-\text{R}$ 等基团取代的反应；其二是芳环上已有取代基转变成另一种取代基的反应，如氨化、羟基化等；其三是形成杂环或新的碳环的反应，即成环缩合。上述三类反应之间有着密切的联系。第一类取代反应常为后两类反应准备条件，第一类反应引入的取代基的位置常常是进行第二类反应时，由这个取代基转化所形成的新取代基的位置，而第三类反应常需要由芳环上的取代基来提供 C、N、S 或 O 原子等以形成杂环或新的碳环。一般讲，利用亲电取代只能在芳环上引入磺基、硝基、亚硝基、卤基、烷基、酰基、羰基和偶氨基等取代基，而在芳环上，氢原子的亲核取代反应相当困难，因此为了在芳环上引入 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}$ 、 $-\text{OAr}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}$ 、 $-\text{NR}_1\text{R}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{SH}$ 等取代基，常要用到这类芳环上已有取代基的亲核置换反应。前面已提到，当芳环有吸电子基（主要是 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{N}_2\text{Cl}$ 和 $-\text{NO}_2$ ）时，会使芳环上同它相连的碳原子上的电子云密度比其他碳原子降低得更多一些。因此亲核质子容易进攻这个已有吸电子基的碳原子，并发生已有

取代基的亲核置换反应。

第二节 重要的单元反应

一、磺化反应

磺化是在有机化合物分子中引入磺酸基的反应。烷烃（除含叔碳原子者外）很难磺化，且收率很低。而芳香族化合物的磺化则为其特征反应之一。

（一）磺化目的

（1）通过引入磺酸基赋予染料水溶性。

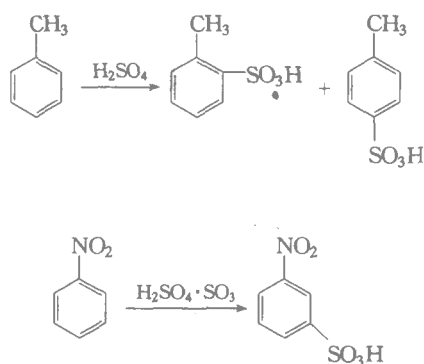
（2）染料分子中的磺酸基能和蛋白质纤维上的一 NH_3^+ 生成盐键结合而赋予染料对纤维的亲合力。

（3）通过亲核置换，将引入的磺酸基置换成其他基团，如一 OH 、一 NH_2 、一 Cl 、一 NO_2 、一 CN 等，从而制备酚、胺、腈、卤代物、硝基化合物等一系列中间体。在染料中间体合成中主要是一 SO_3Na 经碱熔成一 ONa 的反应。

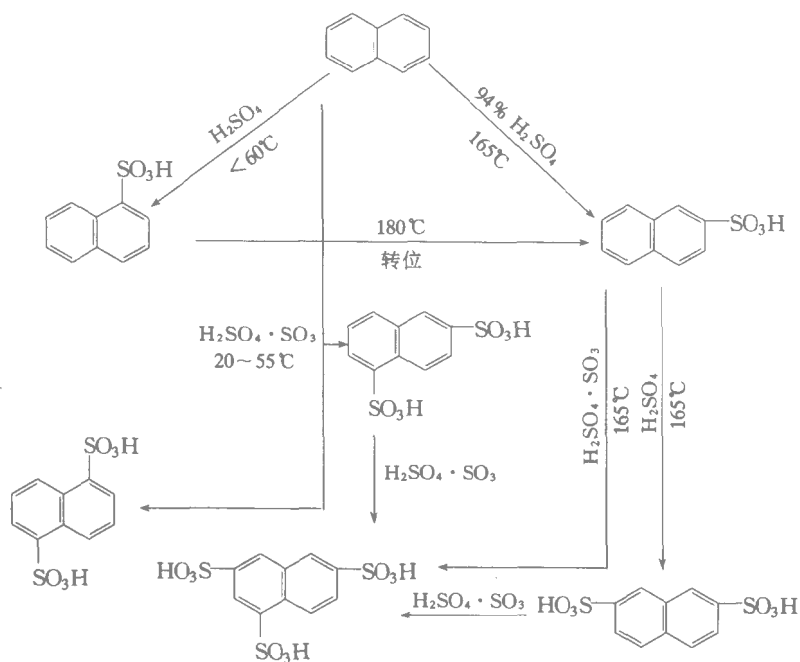
（二）磺化试剂和主要磺化法

磺化过程中，磺酸基取代碳原子上的氢称为直接磺化；磺酸基取代碳原子上的卤素和硝基称为间接磺化。常用的磺化试剂有浓硫酸、发烟硫酸、三氧化硫和氯磺酸。

芳烃的磺化是一个可逆反应。磺化反应的难易取决于芳环上取代基的性质。

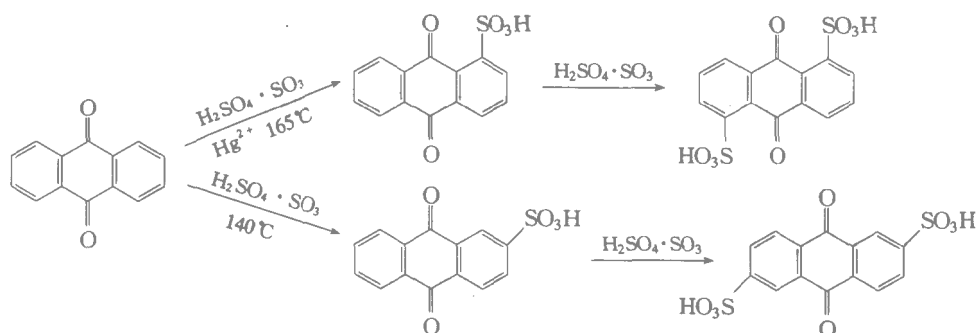


萘的磺化随磺化条件，特别是随温度的不同得到不同的磺化产物。低温（ $< 60^\circ\text{C}$ ）磺化时，由于 α 位上的反应速率比 β 位高，主要产物为 α 取代物。随着温度的提高（ 165°C ）和时间的推移， α 位上的磺酸基会发生转位生成 β 磺酸。萘在不同条件下磺化可以获得各种磺化产物。主要产物如下所示。



从蒽醌的结构式可以看到，它的两个苯环是通过两个互为邻位的羰基连接而成的。由于两个相邻羰基的吸电子效应，蒽醌本身的磺化、硝化、卤化需用比较剧烈的反应条件，而且会在两个苯环上都发生取代，导致反应复杂化，影响产品的得率。

为了避免因过高温使蒽醌分解，蒽醌的磺化一般都用发烟硫酸。磺化时，往往会在两个苯环上同时发生反应。为了制备单磺酸，一般以控制一定比例的蒽醌未被磺化为度；在没有汞盐存在的条件下，由于空间阻碍，磺酸基进入 β 位。在少量汞盐的存在下，则进入 α 位。人们正在寻找比较满意的方法来克服因汞盐的使用而引起的环境污染问题。



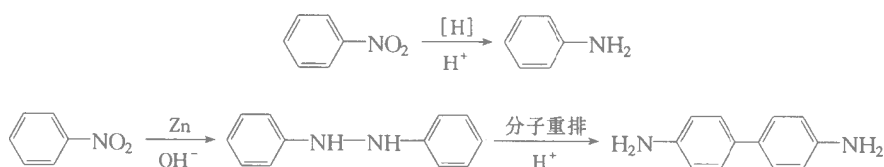
二、硝化反应

在芳环上引入硝基的反应称为硝化。



(一) 硝化目的

(1) 作为制取氨基化合物的一条重要途径。



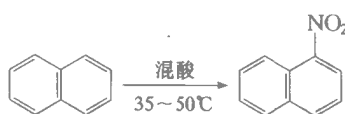
(2) 硝基是一个重要的发色团，利用它的极性，可加深染料颜色。

(3) 利用硝基的吸电子性，使芳环的其他取代基活化，易于发生亲核置换反应。

(二) 硝化试剂和硝化反应

常用的硝化试剂有硝酸和混酸（硝酸和浓硫酸混合物），硝化反应难易程度与被硝化物的性质有关，硝化条件亦随之而异。*N*-酰基芳胺、酚类和酚醚类等较活泼化合物的一硝化可在较温和条件下进行。除用于制备 1-硝基蒽醌等少数硝基化合物外，大多数芳烃化合物硝化时常用混酸做硝化试剂。

萘硝化时 硝基主要进入 α 位 产物以 1-硝基萘为主 二硝化时 主要产物为 1,5-二硝基萘。蒽醌的硝化反应条件较激烈，且异构体多。



三、卤化反应

在有机化合物分子中引入卤素的反应称为卤化。

(一) 卤化目的

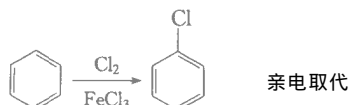
(1) 可改善染色性能，提高染料的染色牢度。如四溴靛蓝的牢度比靛蓝好，色泽更加鲜艳，牢度好。

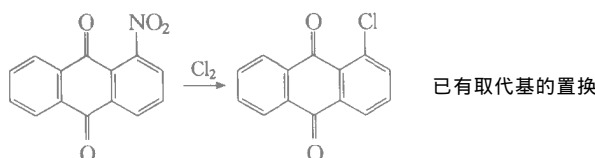
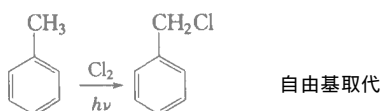
(2) 通过卤基（主要是一Cl、一Br）水解、醇解和氨化引入其他基团，主要是一OH、一OR 和一NH₂。

(3) 通过卤基进行成环缩合反应，进一步合成染料。

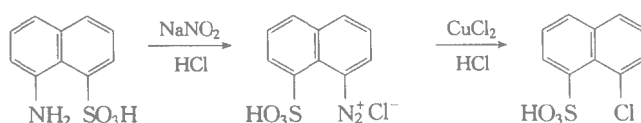
(二) 卤化试剂和卤化反应

常用的卤化试剂有氯气、溴素，有时也常用盐酸加氧化剂（如 NaClO、COCl₂）在反应中获得活性氯。在染料合成中通过已有一Cl、一Br 取代基的置换可引入一F。

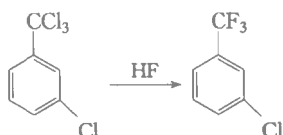




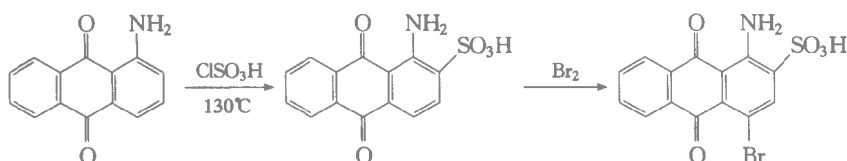
苯和蒽醌中料的卤化反应大都是在 FeCl_3 和 MgBr_2 催化作用下直接与氯气或溴素反应。萘系中料一般不采用直接卤化，萘环上的卤代基主要通过已有取代基的桑德迈耶尔 (Sandmeyer) 或希曼 (Schiemann) 反应获得。



染料生产中采用较多的氟化方法是经过侧链氯化，制成三氯甲基的衍生物，再由它来制备相应的三氟甲烷衍生物。



溴氨酸的制备：4-溴-1-氨基蒽醌-2-磺酸钠是制备深色 AQ 系染料的重要中间体，生产上简称溴氨酸。



四、胺化反应

在有机化合物分子中引入氨基的反应称为胺化。

(一) 胺化目的

- (1) 氨基是供电子基，在染料分子的共轭系统中引入氨基，往往可使染料分子的颜色加深。
- (2) 可以和纤维上的羟基、氨基、腈基等极性基团形成氢键，可提高染料的亲和力（或接性）。