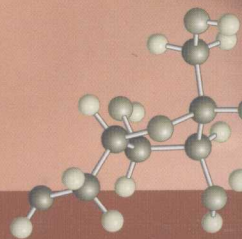
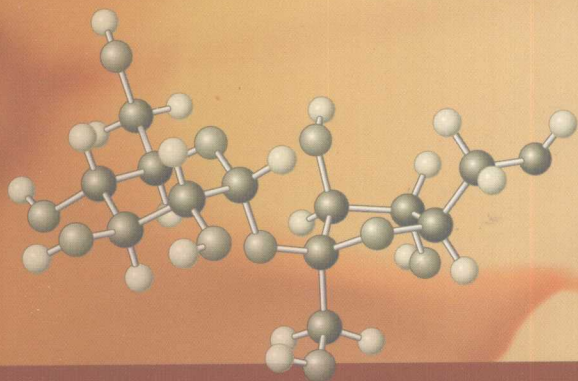


高等学校规划教材

精细化学品化学

吴海霞 主编

JINGXI HUAXUEPIN HUAXUE



化学工业出版社

高等学校规划教材

精细化学品化学

吴海霞 主编



化学工业出版社

·北京·

本书参考了国内外相关资料,以产品化学特性和功能为主线编写,内容覆盖了常用精细化学品中的大部分领域,全书包括概论、表面活性剂、化妆品、胶黏剂、食品添加剂、水处理化学品、复合材料、功能性高分子材料、催化剂、饲料添加剂、香料和香精、药物中间体化学品、造纸化学品共13章;对每章的精细化学品都从作用原理、化合物结构、性质、制备方法等几个方面进行介绍;除经典产品外,还介绍了发色型表面活性剂、氟杂化型表面活性剂和硅表面活性剂等一些新颖的产品;突出产品的化学结构与性能、用途之间的关系,阐述产品应用基础,并衍生出部分设计思想,同时有针对性地介绍了复配原理和复配技术。在化妆品、胶黏剂等相关章节中还介绍了配方设计原理及其应用,供相关领域的教学和科研人员参考使用。

本书可作为化学、化工、材料及相关专业本科生的教材,也可作为相关专业研究生的教学参考书,同时可供各类从事精细化学品研究与应用工作的科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

精细化学品化学/吴海霞主编. —北京:化学工业出版社, 2008.9

高等学校规划教材

ISBN 978-7-122-03570-7

I. 精… II. 吴… III. 精细化工-化工产品-高等学校-教材 IV. TQ072

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第127700号

责任编辑:王听讲

文字编辑:李锦侠

责任校对:吴静

装帧设计:王晓宇

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印装:三河市延风印装厂

787mm×1092mm 1/16 印张21 $\frac{3}{4}$ 字数584千字 2009年1月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 36.00 元

版权所有 违者必究

前 言

精细化学品工业是当今化学工业中最具活力的新兴领域之一。我国把精细化学品工业，特别是新领域精细化学品作为化学工业发展的战略重点之一，列入国家计划。精细化学品的应用领域广，主要因为其化学结构与特殊性能之间的关系和规律，因而被应用于信息记录与显示、能量转换与储存、生物活性材料、激光材料、医药与农药、食品科学、光输送和光显示、高性能结构材料等领域；其学科基础知识与生命科学、信息科学、电子学、光学等多学科的知识综合交叉。随着经济的高速发展和人民生活水平的提高，对精细化学品提出了更高的要求，因而要求对新品种的开发，由原先经验式摸索变为定向分子设计方式，从而创造出性能更优异的完全新型的精细化学品种。

开发新型的精细化学产品，需要大量的精细化工专业技术人才。这就要求即将在精细化工领域工作的在校本科生、研究生具有良好的学科基础知识，了解和掌握这一领域的基础理论、基本概念和基本方法；了解这一领域的学科前沿和最新动向，并能够掌握学科特点和思维方式，使他们具有较高的学科起点。

本书参考了国内外相关资料，以产品化学特性和功能为主线编写。全书包括概论、表面活性剂、化妆品、胶黏剂、食品添加剂、水处理化学品、复合材料、功能性高分子材料、催化剂、饲料添加剂、香料和香精、药物中间体化学品、造纸化学品等共 13 章。本书的特点可归纳如下。

1. 内容丰富，重点突出。本书覆盖了常用精细化学品中的大部分领域，并着重介绍了表面活性剂、化妆品、胶黏剂、食品添加剂、水处理化学品、造纸化学品等。

2. 系统性强、素材新颖。对每章的精细化学品都从作用原理、化合物结构、性质、制备方法等几个方面进行了介绍，除经典产品外，还介绍了一些新颖的产品，如在表面活性剂章节中，介绍了发色型表面活性剂、氟杂化型表面活性剂和硅表面活性剂等特殊的表面活性剂。

3. 条理清晰、概括性强。每章开始都对该章所介绍的精细化学品的定义、分类、特点、发展方向进行了简述，重点描述了精细化学品的作用原理、典型产品，并对涉及的交叉领域的重要知识也简明扼要地进行了介绍，以求开拓读者的视野和知识面，启发对新产品的开发思路。

4. 突出产品的化学结构与性能、用途之间的关系，阐述产品应用基础，并衍生出部分设计思想，引导同学们的创新思维。同时突出复配原理和复配技术的介绍。在化妆品、胶黏剂等相关章节中介绍了配方设计原理及其应用，供相关领域的教学和科研参考使用。

5. 各章节均为独立的知识结构，注重章节的系统性和化学知识基础；注重各章节的连贯性，体现具体产品在多领域的广泛应用。

通过本教材的学习，可使学生对精细化学品全貌有一个较为完整的了解和掌握。当然，欲对某一特定领域进行更深层次的理论研究和探索，还需参考其他专著或相关科技文献。

本书由吴海霞主编，张又文老师编写了第 3 章 化妆品，第 6 章 水处理化学品，第 11 章

香料和香精，其余由吴海霞编写。华东理工大学的任玉杰教授对本书的编写提出了宝贵的意见，特此致谢。本书编写过程中，参考了相关文献和兄弟院校已出版的教材，在此，对各位前辈、各位同行和相关作者表示最真诚的感谢。

本书涉及的学科多，范围广，限于编者水平有限，难免有不足和疏漏之处，敬请各位专家、同行和读者给予批评指正。

编者
2008年7月

目 录

第1章 绪论	1	2.9.5 金属皂	34
1.1 精细化学品的定义	1	2.9.6 可形成脂质体的表面活性剂	34
1.2 精细化学品的分类	1	2.9.7 聚合性表面活性剂	35
1.3 精细化学品的特点	2	2.9.8 发色表面活性剂	35
1.4 精细化学品的发展趋势	3	2.9.9 高分子表面活性剂	35
参考文献	3	2.9.10 固定化的抗菌性表面活性剂	36
		参考文献	37
第2章 表面活性剂	4	第3章 化妆品	38
2.1 概论	4	3.1 概述	38
2.2 表面活性物质与表面活性剂	4	3.1.1 化妆品的概念	38
2.2.1 表面与界面	4	3.1.2 化妆品的分类	39
2.2.2 表面张力	4	3.1.3 化妆品工业概况	40
2.2.3 表面活性物质与表面活性剂	5	3.2 皮肤与化妆品	41
2.3 表面活性剂的分类与结构	6	3.2.1 皮肤的构造	41
2.3.1 表面活性剂的结构特征	6	3.2.2 皮肤的生理作用	43
2.3.2 表面活性剂的分类	6	3.2.3 面部皮肤常见问题及预防	44
2.4 表面活性剂的性质	10	3.2.4 皮肤老化和保健	44
2.4.1 表面活性剂的物理化学性质	10	3.3 化妆品的原料	45
2.4.2 表面活性剂在水中的聚集状态	11	3.3.1 基质原料	46
2.4.3 表面活性剂的溶解性能	12	3.3.2 辅助原料	49
2.4.4 表面活性剂的作用	13	3.4 清洁类化妆品	56
2.5 阴离子表面活性剂	21	3.4.1 洗面奶	56
2.5.1 烷基芳基硫酸盐	21	3.4.2 沐浴露	57
2.5.2 烷基醇硫酸酯盐	24	3.4.3 洗发香波	57
2.6 阳离子表面活性剂	25	3.4.4 泡沫清洁剂	58
2.6.1 长碳链季铵盐	26	3.5 护肤类化妆品	58
2.6.2 咪唑啉季铵盐	27	3.5.1 雪花膏	58
2.7 两性表面活性剂	27	3.5.2 香脂	59
2.7.1 甜菜碱型表面活性剂	27	3.5.3 新颖的膏霜类化妆品	59
2.7.2 咪唑啉型两性表面活性剂	28	3.6 美容类化妆品	62
2.8 非离子表面活性剂	28	3.6.1 香粉	62
2.8.1 聚氧乙烯醚类非离子表面活性剂	29	3.6.2 粉底	62
2.8.2 多元醇酯类非离子表面活性剂	30	3.6.3 面膜	63
2.9 功能性表面活性剂及特种表面活性剂	30	3.6.4 唇膏	65
2.9.1 杂化型含氟表面活性剂	30	3.6.5 胭脂	65
2.9.2 阴阳离子表面活性剂	31	3.6.6 指甲油	65
2.9.3 含硅表面活性剂	32	3.6.7 眼部化妆品	66
2.9.4 含硼表面活性剂	33	3.6.8 香水类化妆品	66

3.7 特殊用途化妆品和新型化妆品	67	4.10 胶黏剂的发展动向	95
3.7.1 美发化妆品	67	4.10.1 环保型胶黏剂将成为胶黏剂的 主流	95
3.7.2 防晒化妆品	69	4.10.2 高性能胶黏剂是发展重点	96
3.8 化妆品配方设计	69	4.10.3 使用新技术、新工艺	96
3.8.1 配方设计原则	69	参考文献	97
3.8.2 膏霜类化妆品配方设计原理	70		
3.9 化妆品的发展趋势	71		
参考文献	72		
第4章 胶黏剂	73	第5章 食品添加剂	98
4.1 绪论	73	5.1 概述	98
4.1.1 胶黏剂的分类	73	5.1.1 食品添加剂的定义	98
4.1.2 胶黏剂的应用	74	5.1.2 食品添加剂的分类	98
4.1.3 胶黏剂的功能	76	5.1.3 食品添加剂的发展趋势	99
4.2 粘接的基本原理	76	5.2 防腐剂	99
4.2.1 表面润湿	77	5.2.1 食品腐败变质的原因	99
4.2.2 胶黏剂分子的移动和扩散	77	5.2.2 食品防腐剂的分类	99
4.2.3 胶黏剂的渗透	77	5.2.3 食品防腐剂的作用机理	100
4.2.4 机械结合	77	5.2.4 影响防腐作用的因素	100
4.2.5 物理化学结合	78	5.2.5 常用食品防腐剂	102
4.3 胶黏剂的原料	80	5.3 抗氧化剂	107
4.3.1 胶黏剂的主体材料	80	5.3.1 抗氧化剂的分类	107
4.3.2 常用的辅助材料	80	5.3.2 抗氧化剂的作用机理	107
4.4 胶黏剂的配方设计原则	81	5.3.3 使用抗氧化剂的注意事项	108
4.5 热塑性合成树脂胶黏剂	82	5.3.4 常用抗氧化剂及应用	108
4.5.1 聚醋酸乙烯酯	82	5.4 食品营养强化剂	111
4.5.2 丙烯酸酯树脂	83	5.4.1 概述	111
4.5.3 聚乙烯醇和聚乙烯醇缩醛	83	5.4.2 维生素	112
4.5.4 其他热塑性树脂胶黏剂	84	5.4.3 氨基酸	112
4.6 热固性合成树脂胶黏剂	85	5.4.4 矿物质和微量元素	113
4.6.1 酚醛树脂胶黏剂	85	5.4.5 不饱和脂肪酸类营养强化剂	113
4.6.2 环氧树脂胶黏剂	86	5.5 食用色素	114
4.6.3 其他热固性树脂胶黏剂	88	5.5.1 食用色素的分类	114
4.7 橡胶黏合剂	88	5.5.2 典型食用色素	114
4.7.1 天然橡胶黏合剂	88	5.6 食品调味剂	118
4.7.2 氯丁橡胶黏合剂	89	5.6.1 鲜味剂	118
4.7.3 其他合成橡胶黏合剂	90	5.6.2 酸味剂	119
4.8 无机胶黏剂的分类	90	5.6.3 甜味剂	120
4.8.1 无机胶黏剂的分类	90	5.7 增稠剂与乳化剂	121
4.8.2 无机胶黏剂的用途	90	5.7.1 典型增稠剂	121
4.8.3 磷酸-氧化铜无机胶黏剂	91	5.7.2 乳化剂	123
4.8.4 硅酸盐型无机胶黏剂	92	参考文献	124
4.9 特种胶黏剂	93		
4.9.1 热熔胶黏剂	93	第6章 水处理化学品	125
4.9.2 压敏胶黏剂	93	6.1 概论	125
4.9.3 厌氧胶黏剂	94	6.1.1 水处理化学品的历史	125
4.9.4 其他特种胶黏剂	94	6.1.2 水处理化学品的分类	125
		6.1.3 水处理化学品的发展方向	126
		6.2 絮凝剂	127

6.2.1 概论	127	8.1 光敏型高分子材料	171
6.2.2 絮凝剂的作用原理	127	8.1.1 感光树脂	171
6.2.3 无机絮凝剂	128	8.1.2 高分子光稳定剂	174
6.2.4 有机高分子絮凝剂	130	8.2 导电性高分子	175
6.2.5 天然有机高分子絮凝剂	133	8.2.1 高分子半导体、导电体、超导体	176
6.2.6 微生物絮凝剂 (MBF)	135	8.2.2 光导电高分子材料	181
6.3 阻垢剂	136	8.3 生物医用高分子	183
6.3.1 污垢的产生及危害	136	8.3.1 医用高分子材料的分类	183
6.3.2 工业冷却水污垢的分类	137	8.3.2 血液相容性高分子材料与人工心脏	184
6.3.3 水处理阻垢的基本原理和方法	138	8.3.3 选择透过性膜材料与人工肾、人工肺、人工肝脏	186
6.3.4 聚磷酸盐类阻垢分散剂	139	8.3.4 高分子材料的人工组织	190
6.3.5 膦酸盐类阻垢分散剂	140	8.3.5 医用高分子材料的新进展	192
6.3.6 聚合物类阻垢分散剂	144	参考文献	192
6.3.7 天然物质以及改性物质类阻垢分散剂	146		
6.4 杀菌灭藻剂	148	第9章 催化剂	194
6.4.1 氧化性杀菌灭藻剂	148	9.1 催化剂的基本概念	194
6.4.2 非氧化性杀菌灭藻剂	150	9.1.1 催化剂	194
6.4.3 醛类和其他类型杀菌灭藻剂	154	9.1.2 催化剂的活性	194
6.5 其他水处理化学品	154	9.1.3 催化剂的选择性	195
6.5.1 缓蚀剂	154	9.1.4 助催化剂和载体	195
6.5.2 水体除氧剂	157	9.2 催化剂的常用制造方法	197
6.5.3 预膜剂	158	9.2.1 沉淀法	197
参考文献	158	9.2.2 浸渍法	199
		9.2.3 热分解法	200
第7章 复合材料	159	9.2.4 还原法	200
7.1 概述	159	9.2.5 催化剂的成型方法	201
7.1.1 复合材料的分类和命名	159	9.3 催化剂的研究和测试方法	203
7.1.2 复合材料的组成和性能特点	159	9.3.1 催化剂活性测定方法	204
7.2 增强材料	160	9.3.2 催化剂比表面和孔结构测定方法	204
7.2.1 纤维增强材料	160	9.3.3 催化剂组成测定方法	206
7.2.2 晶须	162	9.3.4 催化剂强度测定方法	206
7.3 塑料基复合材料	163	9.3.5 催化剂物相结构分析	207
7.3.1 树脂基体	163	9.3.6 催化剂固体表面酸碱性测定	208
7.3.2 玻璃纤维增强塑料 (GFRP)	164	9.4 催化剂的设计基础	209
7.3.3 碳纤维增强塑料 (CFRP)	164	9.4.1 催化剂设计常用的方法	209
7.4 橡胶基复合材料	166	9.4.2 载体的组成和作用	210
7.5 金属基复合材料	167	9.4.3 金属-载体相互作用的分类	211
7.5.1 纤维增强金属	167	9.4.4 负载型催化剂的设计基础	211
7.5.2 粒子增强金属	168	参考文献	212
7.5.3 分散型强化金属	168		
7.5.4 金属包层复合材料	168	第10章 饲料添加剂	213
7.6 陶瓷基复合材料	169	10.1 概述	213
7.7 高性能复合材料的应用	169	10.1.1 饲料添加剂的概念	213
参考文献	170	10.1.2 饲料添加剂工业的发展	213
		10.1.3 饲料添加剂的要求和分类	214
第8章 功能性高分子材料	171		

10.2 饲料营养性添加剂	215
10.2.1 氨基酸添加剂	215
10.2.2 维生素添加剂	219
10.2.3 矿物质添加剂	223
10.2.4 非蛋白氮和单细胞蛋白添加剂	227
10.3 药物添加剂	229
10.3.1 抗菌促生长剂	229
10.3.2 驱虫保健剂	231
10.4 激素类添加剂和其他药物添加剂	233
10.4.1 激素类添加剂	233
10.4.2 其他药物添加剂	235
10.5 饲料质量添加剂	236
10.5.1 食欲增进剂	236
10.5.2 饲料储存添加剂	237
参考文献	239

第 11 章 香料和香精

11.1 香料概述	240
11.2 动物性天然香料	240
11.2.1 龙涎香	241
11.2.2 麝香	241
11.2.3 灵猫香	241
11.2.4 海狸香	242
11.3 植物性天然香料	242
11.4 植物性天然香料的提取方法	243
11.4.1 水蒸气蒸馏法	243
11.4.2 浸提法	244
11.4.3 压榨法	245
11.4.4 吸收法	245
11.5 合成香料	246
11.5.1 概述	246
11.5.2 分类	246
11.5.3 常用的合成香料	246
11.5.4 烃类合成香料	247
11.5.5 醇类合成香料	248
11.5.6 酚、醚类合成香料	251
11.5.7 醛类合成香料	253
11.5.8 酮类合成香料	256
11.5.9 缩羧基类和酸类合成香料	258
11.5.10 酯类合成香料	260
11.5.11 内酯类合成香料	264
11.5.12 麝香类合成香料	265
11.6 香精	268
11.6.1 香精的分类	269
11.6.2 香精的组成	270
11.6.3 花香型香精	271
11.6.4 非花香型香精	273

参考文献	275
------------	-----

第 12 章 药物中间体化学品

12.1 概述	276
12.1.1 药物及中间体基本知识	277
12.1.2 药物结构和药理活性	279
12.2 杂环类药物中间体	280
12.2.1 吡啶及其衍生物	280
12.2.2 咪唑类及其衍生物	283
12.2.3 哌嗪类及其衍生物和含 2 个 N 原子的六元芳杂环	285
12.3 抗菌药物和抗病毒药物中间体	288
12.3.1 磺胺类药物和增效剂及其中间体	288
12.3.2 喹诺酮类药物及其中间体	292
12.4 β -内酰胺类抗生素药物及中间体	294
12.4.1 抗生素类药物概论	294
12.4.2 β -内酰胺类抗生素结构与活性的关系	295
12.4.3 青霉素药物及中间体	295
12.4.4 头孢类抗生素药物及中间体	297
12.4.5 头孢类抗生素用部分侧链	300
12.4.6 β -内酰胺酶抑制剂及中间体	301
12.5 甾族药物及中间体	303
12.5.1 维生素 D 药物中间体	303
12.5.2 甾族激素药物中间体	305
参考文献	308

第 13 章 造纸化学品

13.1 概述	309
13.1.1 造纸主要程序	309
13.1.2 造纸化学品的分类和主要功能	309
13.1.3 造纸化学品的现状和发展趋势	311
13.2 制浆化学品	312
13.2.1 蒸煮助剂	312
13.2.2 废纸脱墨剂	314
13.2.3 漂白剂和漂白助剂	317
13.2.4 其他制浆助剂	319
13.3 抄纸化学品	322
13.3.1 纸张增湿强剂和增干强剂	322
13.3.2 施胶剂	326
13.3.3 其他造纸助剂	332
13.4 纸加工化学品	336
13.4.1 纸张防水剂	336
13.4.2 纸张阻燃剂	337
13.4.3 涂布助剂	338
参考文献	340

第 1 章 绪 论

精细化工是当今世界化学工业的发展重点，是国家综合国力和技术水平的重要标志之一。精细化率（精细化工产值占化工总产值的比例）的高低已经成为衡量一个国家或地区化学工业发达程度和化工科技水平高低的重要标志。我国将精细化工列为 21 世纪重点发展领域，刺激和推动了精细化工产品的品种、质量、合成技术方面的进步，随着我国加入 WTO，许多紧缺基础原料价格大幅度下降，而我国精细化学品出口前景也更为乐观，这为我国精细化学品的发展提供了难得的发展机遇。同时精细化学品的化学结构与其特殊性能之间的关系规律，也已被应用到许多高新技术领域中，如激光技术、信息机理与显示、能量转化与储存、生物活性材料、医药与农药等。20 世纪 80 年代以来，能源危机日趋严重。为了克服能源危机的冲击，需改变化工产品的结构，转向省能源、高附加值、高技术密集的精化领域，用技术优势弥补资源劣势，因而我国近十几年来一直将发展精细化工作为调整我国大中型企业产品结构的重要举措。

1.1 精细化学品的定义

精细化学品即精细化工产品。精细化学品到目前为止还没有一个公认的严格的定义。精细化学工业是 1974 年由美国学者克兰 (C. H. Kline) 博士具体提出从商品学的质和量的角度对化工产品进行分类的，当以“质”作为标准时，根据每个企业的产品在特性上与其他企业有无差别性而分为差别性产品和非差别性产品两类。结合此种分类，再以“量”为标准时，根据生产规模的大小，可将化学工业产品分为两大类，即通用化学品和精细化学品。

通用化学品，即指那些应用广泛，生产中化工技术要求高、产量大的基础化工产品，如无机化工中的化肥、硫酸、烧碱、盐等及石油化学工业中的合成纤维、合成树脂、合成橡胶、通用塑料等产品。其特点是原料是价廉、易得的天然资源（如煤、石油、天然气、矿物质和农副产品等），加工过程相应比较简单，而且批量大、用途广。精细化学品在我国是指深度加工的、技术密集度高、产率小、附加值大、一般具有特定应用性能的化学品，如染料、颜料、农药、医药的原药或复合农药、医药、感光材料、功能化工材料、香料等。其特点为起始原料大多是通用化学品，合成工艺中步骤繁多，反应复杂，产量小，产值高，并有特点应用性能。本教材的讨论对象是后者。研究精细化学品的组成、结构、性质、变化、制备及应用的科学称为精细化学品化学。

1.2 精细化学品的分类

精细化学品的种类繁多，主要可采取按结构分类和按功能分类两种。一般按功能分类法用得比较多。目前国内通用的分类方法是以产品本身具有的特定功能来分类。1984 年日本

《精细化工年鉴》中将精细化学品分为 35 类, 为 (1) 医药; (2) 兽药; (3) 农药; (4) 合成染料; (5) 涂料; (6) 有机颜料; (7) 油墨; (8) 黏合剂; (9) 催化剂; (10) 试剂; (11) 香料; (12) 表面活性剂; (13) 合成洗涤剂; (14) 化妆品; (15) 感光材料; (16) 橡胶助剂; (17) 增塑剂; (18) 稳定剂; (19) 塑料添加剂; (20) 石油添加剂; (21) 饲料添加剂; (22) 食品添加剂; (23) 高分子凝聚剂; (24) 工业杀菌防霉剂; (25) 芳香消臭剂; (26) 纸浆及纸化学品; (27) 汽车化学品; (28) 脂肪酸及其衍生物; (29) 稀土金属化合物; (30) 电子材料; (31) 精细陶瓷; (32) 功能树脂; (33) 生命体化学品; (34) 化学-促进生命物质; (35) 盥洗卫生用品。

1985 年又增加了 16 个品种: 酶、火药与推进剂、非晶态合金、储氢合金、无机纤维、炭黑、皮革用化学品、溶剂与中间体、纤维用化学品、混凝土添加剂、水处理剂、金属表面处理剂、保健食品、润滑剂、合成沸石、成像材料等。

我国 1986 年原化学工业部把精细化学品分为: 农药、染料、涂料 (包括油漆和油墨)、颜料、试剂和高纯物、信息用化学品 (包括感光材料和磁性材料等)、食品和饲料添加剂、黏合剂、催化剂和各种助剂、化学药品、日用化学品、功能高分子材料 (包括功能膜和偏光材料等) 几大类。但该分类未包含精细化学品的全部内容, 如医药制剂、酶制剂、精细陶瓷等。

1.3 精细化学品的特点

精细化学品主要有以下几个特点:

1. 品种多、批量小、大量采用复配技术

精细化学品大多是有特定使用功能的, 所以产量小, 更新换代快, 而且要求经常开发产品新品种、新剂型, 以适应不断产生的对精细化学品特定品种的需要。实际生产中也广泛采用多品种、综合流程、多用途的生产装置, 以适应精细化工批量小、品种多的生产要求。精细化学品的产量和产品品种也增加很快, 如合成洗涤剂的产量在从 1985~1995 年的 10 年中, 世界年产量从 100 万吨左右增至 220 万吨左右, 目前仍以年平均 8% 左右的速度快速增长。在产品品种上, 合成香料的发展速度非常迅速, 从 1950 年的 300 种到目前已增加到 6000 多种, 其销售额年均增长为 13% 左右。因此品种既是精细化工生产的一个重要特征, 也是一个国家或地区精细化工综合水平的一个重要标志。精细化工产品的另一个重要标志是大量采用复配技术, 如化妆品是由油脂、乳化剂、保湿剂、香料、色素等复配而成的, 以满足其不同场合不同功能的需求。

2. 高技术密集度

精细化工是技术密集型工业。其生产过程原料复杂, 生产流程长, 中间过程控制要求严格, 并且涉及多个学科、多个领域的专业知识和专门技能。如涉及多步合成、各种分离方法、各种分析测试方法、性能筛选技术、复配技术、剂型研制、商品化加工等。要求在化学合成中筛选出不同结构的化学物质, 在后续复配或剂型加工中, 不仅要发挥原有物质的良好功能, 还要和其他物质间有良好的协同作用。这些内在和外在因素既相互关联又相互制约, 形成了精细化学品高技术密集度的一个重要特性。而且, 精细化学品开发的时间长, 费用高, 成功率低, 这也是导致其高技术密集度的另一个重要因素。据美国和德国的医药和农药的研发报道, 该类新产品的开发成功率仅为万分之一。日本为一万分之一至三万分之一。随着对生物体安全性要求越来越严, 新品种开发时间越来越长。如 20 世纪 50 年代共开发农药新品种 18 个, 60 年代 19 个, 到 70 年代则只有 4 个新品种。在 1964 年开发一个农药新品种的时间为 3 年, 到 1975 年就要 8 年时间。

3. 经济效益显著

精细化工工业附加值高，其附加值一般在 50% 以上，比化肥和石油化工的 20%~30% 的附加值高得多。表 1-1 所列为日本化学工业中各行业的原材料费率和附加值率。

表 1-1 日本化学工业中各行业的原材料费率和附加值率

类别	精细化工	无机化工	化肥和石油化工	平均
原材料费率/%	33	65	71	60
附加值率/%	50	35	20	36

从表 1-1 可见，精细化学品的附加值在化学工业的各行业中是最高的，以氮肥为基数推算的附加值指数为：氮肥 100，石油化学品 335.8，涂料 732.4，医药制剂 4078，农药 310.6，感光材料 589.4。

精细化工工业的投资效率高。精细化工投资少，效率高，属于资本密集度高的行业。其资本密集度仅为化学工业平均指数的 0.3~0.5，是化肥工业的 0.2~0.3。

精细化工工业也是个高利润行业，主要原因是技术上有垄断性，而且精细化学品的专用性强、功能性强、商品性强、服务性强，使其利润率很高。日本石油化工行业 1 美元加工成合成材料可增值 8 美元，而加工成精细化学品，可增值 106 美元。

1.4 精细化学品的发展趋势

精细化学品的发展趋势是产品品种门类继续增加、结构调整取向与优化、发展速度继续领先、大力采用高新技术。

精细化学品的应用领域越来越广，从普通的食物添加剂、胶黏剂到感光材料、催化剂。目前，在太阳能、氢能、燃料电池、核能、生物质能、海洋能、地热能、风能等新能源的开发中，都越来越依赖新型精细化学品的开发和应用。航天航空业、飞机制造业、火箭、导弹、各种汽车零配件的制造水平都随着特种、新型精细化学品的开发而提高。各种精细化学品在生物医用人工器官上的应用日趋成熟。市场的需求导致精细化学品品种继续增加。其在化学工业总产值中的比例也快速增加。如发达国家 20 世纪 80 年代的精细化率为 45%~55%，目前已上升到 55%~65%。很多国营企业、合资企业和独资企业也在调整产品结构，增加精细化学品的产量或品种，以提高企业的竞争能力，使企业的结构更优化。随着精细化学品品种的增加和发展速度的加快，高新技术的采用对化工行业尤其是精细化工行业来说成为焦点问题。各国都以生命科学、材料科学、能源科学和空间科学等相关的学科为重点进行开发研究，以促进高新技术的应用。

参考文献

- [1] 周立国等. 精细化学品化学. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [2] 闫鹏飞等. 精细化学品化学. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [3] 吕咏梅. 精细化学品投资热点介绍与分析. 化工科技市场, 2002, (4).
- [4] 陈孔常等. 高等精细化学品化学. 北京: 中国轻工业出版社, 1999.
- [5] 徐丙根. 我国精细化工工业的概况与发展方向. 石油技术, 1998, 5 (1): 54.
- [6] 李玲. 面向 21 世纪的精细化学品工业. 化工技术经济, 1999, 17 (3): 14.

第 2 章 表面活性剂

2.1 概 论

表面活性剂是一大类有机化合物，其性质极具特色，应用极为灵活、广泛，有很大的应用价值和理论意义。其特性是活跃于表（界）面；能改变表（界）面张力，表面活性剂有“工业味精”的美称。

表面活性剂是从 20 世纪 30 年代开始发展起来的，美国产量最大，当时的品种有 1000 种以上。日本产量居世界第二。我国从 20 世纪 50 年代开始发展，到 1990 年约有 290 种产品，产量约 31.8 万吨，目前应用较广的为阴离子型和非离子型表面活性剂，我国表面活性剂正处于快速发展阶段。

表面活性剂最初主要用在日化工业，随着表面活性剂工业的迅速发展，品种越来越多，其应用范围已发展到石油、纺织、食品、农业、环境以及新型材料等领域。全世界年产量以 4%~5% 的速度增长。到 1995 年年产量已达 900 万吨，品种达 1 万种以上。

2.2 表面活性物质与表面活性剂

2.2.1 表面与界面

界面是指物质相与相之间的分界面，包括气-固、气-液、固-固、液-液；具有不同相的共存体系中，两相相互接触之间存在相界面，三相接触部分为一条线，四相或更多相接触为点；表面是指物质本身对其真空或本身蒸气相接触的界面。表面是界面的一种。界面的厚度约为几个分子大小，界面的成分和性质与界面两边不同，发生在界（表）面的现象称界面现象，也统称为表面现象。界面的类型取决于各相物质的聚集状态。产生表面现象的主要原因是表面分子与体相内分子存在着能量差，例如把一块大物料粉碎，需要对物料做功，部分功转变为物料的表面能存起来。而物料粉碎程度用比表面积表示，比表面积为单位体积的物质所具有的表面积，用符号 A_s 表示，单位为 m^{-1} 。

$$A_s = A/V$$

式中， A 为体积为 $V(m^3)$ 的物质所具有的表面积， m^2 。

对于一定量的物质，颗粒愈小总表面积就愈大，物系分散度就越高。只有高度分散的物系，表面现象才能达到较明显被察觉的程度。

2.2.2 表面张力

液体的表面有自动收缩的倾向，当重力可以忽略时液体总是趋向于形成球形，液体表面自动收缩的动力是表面上的分子所处的状态与体相内部的分子所处的状态不同，如图 2-1 所示。

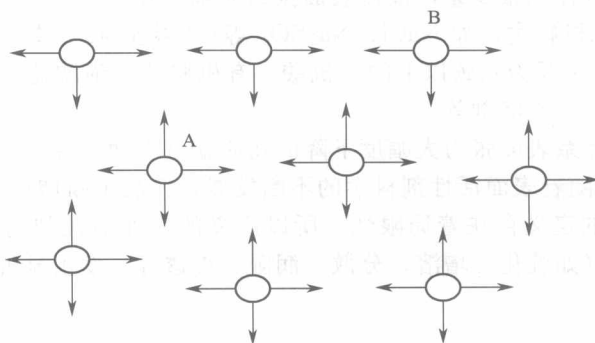


图 2-1 液体分子内部和表面受力状态示意图

液体内部，每个分子所受的作用力是对称的，合力为零，分子 A 可自由移动，不消耗功。而处在界面的分子 B 则因液体内部对它的吸引力大，气体分子对它的吸引力小，所受的力是不对称的。总的合力指向液体内部并垂直于液体表面，两者比值约为 1/1000，因此表面上的分子有向液体内部迁移的趋势。使得液体表面有自动收缩现象。引起液体表面自动收缩的力叫表面张力。表面张力用 σ 表示，单位为牛顿/米 (N/m)。

表面张力使表面及表面层分子尽量减少，要想阻止这种趋势，必须与内部分子的引力相对抗而消耗一定量的功，变成表面分子的位能。所以表面层分子要比内部分子多出一定的能量，即表面能。

$$\text{表面能} = -W = \Delta G \quad (\text{恒温恒压下})$$

式中， W 为增加表面能必须对物系做的功，恒温恒压下 $\Delta G = W'$ ，若增大表面积为 dA ，则

$$dG = -dW' = \sigma dA$$

$$\sigma = dG/dA$$

式中， σ 为恒温、恒压和恒组成下，每增加单位表面积所增加的表面能或表面自由能。 σ 称为比表面能或比表面自由能，单位为 J/m^2 。

从物理意义上看，比表面能 σ 在数值上等于在液体的表面上，垂直作用于单位长度线段上的表面紧缩力，即表面张力。从量纲上看

$$\text{J}/\text{m}^2 = \text{N} \cdot \text{m}/\text{m}^2 = \text{N}/\text{m}$$

2.2.3 表面活性物质与表面活性剂

纯物质只有一种分子，当温度和压力不变时，其表面张力是一定的。而对溶液，其表面张力会随浓度的变化而改变。如图 2-2 所示为各类物质水溶液的表面张力与浓度的关系。

图 2-2 中所示的表面张力与浓度的关系可以归结为 3 种类型：a 类物质的表面张力随溶液浓度的增加而略有增加；b 类物质的表面张力随溶液浓度的增加逐渐下降，一般是开始时降低得快些，后来降低得慢些；c 类物质的表面张力在稀溶液时随溶液浓度的增加而急剧下降，表面张力降到一定程度后就几乎不再变化。

上述 b、c 类能使溶剂的表面张力降低的物质称为表面活性物质，而 a 类物质则为非表面活性物质。其中 b 类物质只能称为表面活性物质，c 类物质则还可

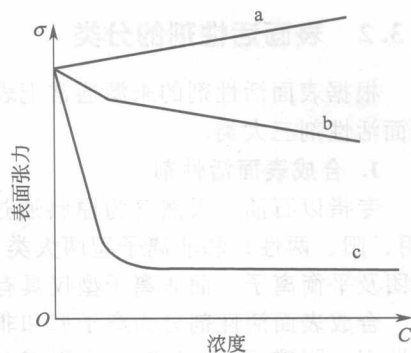


图 2-2 各类物质水溶液的表面张力图

称为表面活性剂，因其使用很少量即能使表面张力大幅度降低。

a类物质主要为无机物类，如NaCl、 Na_2SO_4 等；b类物质主要为低碳醇、羧酸，如乙醇、乙酸等；c类物质主要为八碳以上的有机酸、有机胺盐、磺酸盐、苯磺酸盐等，如十二烷基苯磺酸钠、油酸钠、洗涤剂等。

少量使用就能使体系表面张力大幅度下降的物质就是表面活性剂，该定义是Freundlich在1930年提出来的。随着表面活性剂科学的不断发展，产品不断增加，应用范围不断扩大，人们发现Freundlich的定义存在着局限性。所以广义的表面活性剂的定义是：少量使用即可使表面或界面性质（如乳化、增溶、分散、润湿、渗透等）发生显著变化的物质叫做表面活性剂。

2.3 表面活性剂的分类与结构

2.3.1 表面活性剂的结构特征

表面活性剂是一类具有“双亲结构”的有机化合物，它由两部分组成：一部分是极性的亲水基团，另一部分是非极性的碳氢链。前者叫做亲水基团，后者叫做亲油基团。这两种基团处在分子的两端形成不对称的分子结构，它既有亲水性又有亲油性，如图2-3所示。

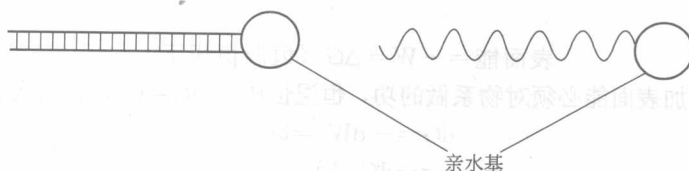


图 2-3 表面活性剂的“双亲结构”示意图

亲油基主要有：直链（支链）烷基、烷基苯（萘）基、芳香衍生物、聚氧乙烯基、长链全氟（或氟代）烷基、低分子量全氟聚氧丙烯基、硅氧基等。亲水基主要有： $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OSO}_3$ 等。表面活性剂分子的性质差异来源于亲油基部分烷基大小、形状和亲水基种类等。如常用的表面活性剂十二烷基苯磺酸钠，由非极性的十二烷基苯基和极性的磺酸基组成，前者为亲油基，后者为亲水基。水溶液中， $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{SO}_3\text{Na}$ 电离为 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{SO}_3^-$ 和 Na^+ ，起主要作用的是 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{SO}_3^-$ ，称为表面活性离子，而 Na^+ 则称为平衡离子。

2.3.2 表面活性剂的分类

根据表面活性剂的来源通常把表面活性剂分为合成表面活性剂、天然表面活性剂和生物表面活性剂三大类。

1. 合成表面活性剂

专指以石油、天然气为原料通过化学方法合成制备的表面活性剂。其亲水基有离子型（阴、阳、两性）和非离子型两大类，离子型在水溶液中能电离为带电荷的具有表面活性的基团及平衡离子，而非离子型仅具有极性而不能在水中离解。详见图2-4。

合成表面活性剂分为离子型和非离子型两大类，离子型又可分为阴离子型、阳离子型和两性型。阴离子型表面活性剂极性基带负电，主要有羧酸盐（ $\text{RCOO}^- \text{M}^+$ ）、磺酸盐（ $\text{RSO}_3^- \text{M}^+$ ）、硫酸酯盐（ $\text{ROSO}_3^- \text{M}^+$ ）、磷酸盐（ $\text{ROPO}_3^- \text{M}^+$ ）等。其中R为烷基，M为

碱金属和铵离子。阳离子型表面活性剂极性基带正电，主要有季铵盐 ($\text{RNR}'_3 + \text{X}^-$)、胺盐 ($\text{R}_n\text{NH}_m + \text{X}^-$)、烷基吡啶盐 ($\text{RC}_5\text{H}_5\text{N} + \text{X}^-$)，其中 X^- 为卤素或酸根离子。两性型表面活性剂分子中带有两个亲水基团——正离子基团和负离子基团。负离子基团主要是羧基和磺酸基，正离子基团主要是氨基和季铵基，如氨基酸型、甜菜碱型、两性咪唑啉型等。非离子型表面活性剂中极性基不带电，为聚氧乙烯类化合物 $[\text{RO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}]$ 、多元醇类化合物 (RSOR')、氧化胺类化合物 (RNO) 等。

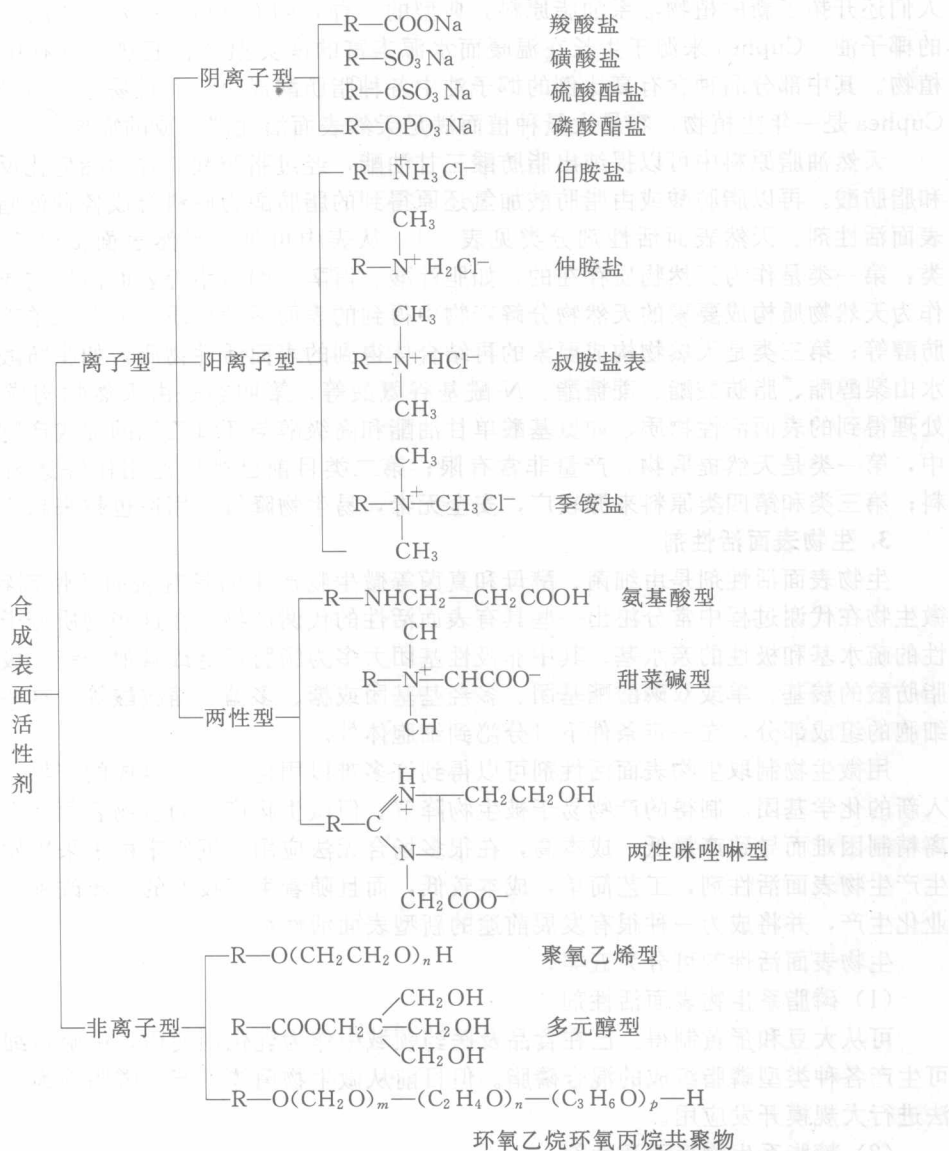


图 2-4 合成表面活性剂的分类

2. 天然表面活性剂

20 世纪 70 年代石油危机对以石油为基本原料的表面活性剂工业生产带来了巨大的冲击，引发了以天然油脂为原料生产表面活性剂的重大变革，生物技术的应用、油脂分离技术的发展、植物油脂品种的增产，使大量获得价格较低的高纯度天然油脂成为可能。再加上新型氧化剂的成功开发，改善了天然油脂的腐败变质问题，因而以油脂为原料的天然表面活性

剂的开发,引起了人们的高度重视。用油脂等天然原料生产的表面活性剂具有安全无毒、容易生物降解等优点。目前通过各种化学方法加工处理油脂等天然原料得到的天然表面活性剂已与石油为原料的合成表面活性剂性能非常接近。

目前天然油脂原料中,应用较广的是棕榈油和棕榈仁油。棕榈油中的脂肪酸以 C_{12} 、 C_{14} 为主,类似椰子油。棕榈仁油中的脂肪酸以 C_{16} 、 C_{18} 为主,类似牛脂。用棕榈油和棕榈仁油可包括植物油脂和动物油脂的各种脂肪酸组成,是非常理想的油脂原料。另外,近年来人们还开拓了新的植物油系油脂原料,典型的一种是叫 *Cuphea* 的天然油脂可代替价格昂贵的椰子油。*Cuphea* 来源于生长在温暖而水源丰富的南美温带、亚热带森林中的一种一年生植物。其中部分品种含有高比例的椰子油中各种脂肪酸成分,而且易于进行分馏处理。因为 *Cuphea* 是一年生植物,容易大量种植而满足天然表面活性剂合成的需要。

天然油脂原料中可以提纯出脂肪酸三甘油酯,经过脂肪酸三甘油酯皂化反应分离出甘油和脂肪酸。再以脂肪酸或由脂肪酸加氢还原得到的脂肪醇为原料合成各种油脂化学品及天然表面活性剂。天然表面活性剂分类见表 2-1。从表中可见,天然表面活性剂主要包括四大类:第一类是作为天然物质存在的,如胆汁酸、甾醇、卵磷脂等表面活性物质;第二类是由作为天然物质构成要素的天然物分解产物中得到的表面活性物质,如含水羊毛脂醇、高级脂肪醇等;第三类是天然物构成要素的再结合体得到的表面活性物质,如脂肪酸单甘油酯、失水山梨醇酯、脂肪酸酯、蔗糖酯、*N*-酰基谷氨酸等;第四类是由天然物构成要素经过化学处理得到的表面活性物质,如氨基酸单甘油酯和高级醇与环氧乙烷的加成产物。这四类物质中,第一类是天然提取物,产量非常有限;第二类目前已被广泛用作洗涤剂和化妆品的原料;第三类和第四类原料来源较广,安全无毒,易生物降解,用途也越来越广。

3. 生物表面活性剂

生物表面活性剂是由细菌、酵母和真菌等微生物产生的具有表面活性剂特征的化合物。微生物在代谢过程中常分泌出一些具有表面活性的代谢产物,在这些物质分子中存在着非极性的疏水基和极性的亲水基。其中非极性基团大多为脂肪烃链或其他烃链;极性基团主要有脂肪酸的羧基、单或双磷酸酯基团、多羟基基团或糖、多糖、缩胺酸等。这些物质是微生物细胞的组成部分,在一定条件下可分泌到细胞体外。

用微生物制取生物表面活性剂可以得到许多难以用化学方法合成的产物,可在结构中引入新的化学基团。制得的产物易于被生物降解。但微生物产生的生物表面活性剂数量少,分离精制困难而导致产量低,成本高,在很多场合无法应用。近年来由于采用发酵等生物技术生产生物表面活性剂,工艺简单,成本较低,而且随着生产技术的逐步改善,部分已实现工业化生产,并将成为一种很有发展前途的新型表面活性剂。

生物表面活性剂可分为五类。

(1) 磷脂系生物表面活性剂

可从大豆和蛋黄制得。已在食品及医药领域中作为乳化剂使用,由硫黄细菌发酵培养即可生产各种类型磷脂组成的混合磷脂。但目前从微生物菌体生产的磷脂因为产率太低,还无法进行大规模开发应用。

(2) 糖脂系生物表面活性剂

如鼠李糖脂、海藻糖脂、槐糖脂等,它们在工业中用作乳化剂,同时具有抗菌、抗病毒和抗病原体功能。鼠李糖脂对正构烷烃有优良的促进降解性能。

(3) 脂肪酸系生物表面活性剂

可通过微生物培养制得,如覆盖霉菌酸 $\left[\begin{array}{c} \text{OHH} \\ | \quad | \\ \text{R}^1 - \text{C} - \text{C} - \text{C} \\ | \quad | \quad / \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{R}^2 \quad \text{O} \quad \text{OH} \end{array} \right]$ 和青霉孢子酸